

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1937-1938.

Série U, N° 12.

Recherches sur quelques techniques d'extraction d'hétérosides végétaux

THÈSE

pour l'obtention du Diplôme de

Docteur de l'Université de Paris
(Pharmacie)

Présentée et soutenue le 1938.

PAR

RAYMOND LUNEAU

PHARMACIEN,
ANCIEN INTERNE DES HÔPITAUX DE PARIS.

JURY { MM. HÉRISSEY, *Président.*
MASCRE, *Professeur.*
FLEURY, *Maître de Conférences.*

LONS-LE-SAUNIER

IMPRIMERIE ET LITHOGRAPHIE MAURICE DECLUME

1938

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1937-1938.

Série U, N° 12.

Recherches sur quelques techniques d'extraction d'hétérosides végétaux

THÈSE

pour l'obtention du Diplôme de

Docteur de l'Université de Paris
(Pharmacie)

Présentée et soutenue le

1938

PAR

RAYMOND LUNEAU

PHARMACIEN,

ANCIEN INTERNE DES HÔPITAUX DE PARIS.

JURY { MM. HÉRISSEY, *Président.*
MASCRE, *Professeur.*
FLEURY, *Maître de Conférences.*

LONS-LE-SAUNIER

IMPRIMERIE ET LITHOGRAPHIE MAURICE DECLUME

1938

Personnel de la Faculté de Pharmacie de Paris

ADMINISTRATION

MM. P. GUÉRIN, Doyen, O. *, I.
 P. LEBEAU, Assesseur, O. *, I., Membre de l'Institut.
 H. J. LIONNET Secrétaire, I.

PROFESSEURS

MM. GUÉRIN, O. *, I	Botanique générale.
LEBEAU, O. *, I, Membre de l'Institut.....	Pharmacie chimique.
GORIS, O. *, I	Pharmacie galénique.
DAMIENS, *, I	Chimie minérale.
HÉRISSEY, O. *, I	Chimie biologique.
SOMMELET, *, I	Chimie organique.
LUTZ, *, I	Cryptogamie et Micro- biologie.
FABRE, *, I	Toxicologie.
LAUNOY, O. *, I	Zoologie.
DELABY, *, I	Chimie analytique.
PICON, I	Physique.
MASCRÉ, I	Histoire naturelle des médicaments simples d'origine végétale.

Doyen honoraire : RADAIS, O. *, I.

Professeurs honoraires :

MM. BÉHAL, G. O. *, I. et DELÉPINE, O. *, I.,
 membres de l'Institut, GUERBET, *, I., PERROT, C. *, I.,
 COUTIÈRE, O. *, I., BOUGAULT, *, I., et TASSILLY, O. *, I.

MAITRES DE CONFÉRENCES

MM. BACH, I	Microbiologie.
FLEURY, I	Hydrologie et Hygiène.
BEDEL, I	Minéralogie et Législation et Déontologie pharmaceutiques.
RÉGNIER, I	Parasitologie.
CHARONNAT, I	Chimie et Pharmacie Chimique.
JANOT	Pharmacie galénique et biologie végétale.

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

MM. DOMANGE...	Travaux Pratiques de 1 ^{re} année.	Chimie générale et pharmaceutique.
GAUTHIER...	— de 2 ^e et 3 ^e année.	Chimie analytique.
PARIS.....		Micrographie.
DEVAL, *, I		Microbiologie.

Bibliothécaire en Chef : M GARNIER, A.



A MONSIEUR HENRI HÉRISSEY,
PROFESSEUR A LA FACULTÉ DE PHARMACIE.

Hommage de respectueuse reconnaissance.

A MON PÈRE

A MA MÈRE

A MA MARRAINE

A MES ONCLES

A MES TANTES

A TOUS CEUX QUI ME SONT CHERS

INTRODUCTION.

Dans la traduction d'un article de FRANCESCO CANZONERI, datant de 1823 (1), on peut lire le passage suivant : « Depuis « les derniers travaux faits par MM. PELLETIER et CAVENTOU, « qui ont reconnu dans le quinquina deux substances d'une « nature et d'un caractère particulier très différents, on ne « dut pas hésiter à croire que la propriété fébrifuge tant pré- « conisée depuis des siècles, et attribuée à ce puissant moyen « de thérapeutique, ne fût due à un principe dont l'écorce « des quinquinas n'était que le véhicule, le dépositaire, l'excipient. Il vint aussi, sans doute, dans l'esprit de ceux qui « portèrent un tel jugement (et ce devait en être la conséquence), que dans tous les corps où semble résider la propriété fébrifuge, on devait aussi retrouver des principes analogues à ceux du quinquina.

« C'est partant de cette indication, qu'on fit subir l'analyse chimique à beaucoup d'autres substances fébrifuges, où l'expérimentateur croyait retrouver la quinine, la cinchonine et autre produit analogue.

« Ce furent aussi des conjectures à peu près semblables qui me portèrent à entreprendre des recherches sur le fruit du marronnier d'Inde, non moins vanté que l'écorce de cet arbre dans le traitement des fièvres périodiques, et j'eus le bonheur inespéré de mettre à nu une substance *sui generis*, qui, différant de toutes celles connues jusqu'alors, mérite un nom particulier. Je l'appellerai, *Esculine*, faisant dériver cette dénomination d'*æsculus*, terme générique de la plante dont le fruit contient le nouveau corps.

« La méthode que j'ai employée pour l'obtenir, ne devait pas s'éloigner de celle usitée pour séparer la quinine du quinquina.

« Le but étant semblable, les moyens devaient être analogues ; mais convaincu de l'insuffisance des procédés de MM. PELLETIER et CAVENTOU et de celui de M. HENRY fils,

(1) FRANCESCO CANZONERI. — Sur le marronnier d'Inde, et découverte d'une substance nouvelle dans son fruit ; (Palerme, 1823). Extrait et traduit de l'italien par A. Chéreau ; *Journ. Pharm. et Chim.*, 1823, (2), 9, 539.

« je préférerais faire usage de la méthode de M. ALEMANI annoncée sous ce titre « *Moyen pour obtenir le sulfate de chinine et de cinchonine, dans leur plus grand état de pureté* », insérée dans les *Annales Universelles de Médecine*, que rédige M. D. ANNIBAL AMODEI (N° 68, mai 1822), et j'eus la satisfaction d'obtenir le sulfate d'esculine ».

Tel était l'état d'esprit dans lequel étaient entreprises, à cette époque, les recherches en matière de chimie végétale, comme l'éclaircissent les quelques lignes suivantes, empruntées à la Conférence faite par M. le Professeur HÉRISSEY, au Congrès de pharmacie de Liège, en 1930 : « La notion des hétérosides est entrée dans la science bien après celle des bases végétales ou alcaloïdes et, pendant longtemps, ce fut le pur hasard qui mit des hétérosides nouveaux dans les mains des chercheurs préoccupés surtout de la recherche des alcaloïdes » (1).

L'historique de la *salicine* est encore un exemple typique de cette manière de voir, en effet, LEROUX (2) l'extrait et croit en avoir préparé le sulfate ; MAGENDIE montre qu'elle jouit de propriétés fébrifuges ; pourtant GAY-LUSSAC, l'étudiant d'une façon plus approfondie, en fait un corps neutre incapable de donner des sels.

La découverte de la salicine devait être suivie de l'extraction de corps analogues, et comme tous ces principes, traités par les acides étendus bouillants se désagrégeaient en donnant un corps réducteur, considéré toujours comme du glucose, on les réunit sous la dénomination commune de glucosides.

Cependant, les chercheurs étaient toujours portés à ranger les corps découverts parmi les alcaloïdes. Ainsi la *vicine* des graines de Vesce, fut classée durant de longues années dans le groupe des bases végétales. Mais il était inévitable qu'on aboutit peu à peu à une nette différenciation et d'ailleurs, en 1930, l'*Union internationale de la Chimie pure et appliquée* leur a attribué une terminologie spéciale en prescrivant de remplacer la terminaison *ine*, jusqu'ici utilisée (*arbutine*, *salicine*, *picéine*, etc.), — qui devait rester celle des alcaloïdes, — par la terminaison *oside* (*arbutoside*, *salicoside*, *picéoside*, etc.).

(1) H. HÉRISSEY. — Quelques aperçus sur la recherche, la caractérisation et le dosage d'hétérosides végétaux ; *Journ. Pharm. Belg.*, 1930, **12**, 1167.

(2) Rapport sur un Mémoire de M. LEROUX, pharmacien à Vitry-le-François, relatif à l'analyse chimique de l'écorce de Saule, etc. ; par MM. GAY-LUSSAC et MAGENDIE, rapporteur ; *Ann. Chim. Phys.*, 1830, (2), **43**, 440.

L'autonomie chimique étant ainsi concédée aux glucosides, — les actuels *hétérosides*, — il était naturel que dès le début de leur histoire, on cherchât à déterminer leurs propriétés différentielles et qu'on étudiât des techniques propres à leur extraction. Si la lumière se fit sur la constitution et la connaissance des produits de dédoublement de beaucoup d'entre eux, on fut cependant en peine de trouver des réactifs généraux permettant de les rechercher et de les caractériser sûrement, manquant ainsi d'une méthode comparable à celle si fructueusement utilisée dans la prospection des alcaloïdes. Mais la propriété commune des hétérosides d'être hydrolysés en donnant un ou plusieurs sucres, fut le point de départ de toute une série de travaux poursuivis systématiquement, dans une voie ouverte par BOURQUELOT et ses élèves, pour l'utilisation rationnelle de cette rare propriété commune, si caractéristique.

Alors que la détermination de la constitution et les techniques relatives à l'étude de leurs propriétés chimiques avaient évolué normalement, l'extraction des hétérosides n'avait bénéficié d'aucune méthode susceptible de généralisation, comparable, pour les alcaloïdes, à la méthode de STAS, à laquelle nous faisons allusion plus haut.

Il y a plus, les exemples sont innombrables, dans lesquels, une méthode mise au point pour extraire un hétéroside d'une plante déterminée, ne donne aucun résultat quand elle est appliquée à l'obtention du même hétéroside à partir d'une autre plante ; l'extraction d'un hétéroside dépend ainsi, moins de la nature de ce dernier, que de la composition de la plante ou partie de plante utilisée comme matière première.

Signalons par exemple, que l'aucuboside a été extrait du Plantain maritime (1), non point par la technique qui le fournit en utilisant l'*Aucuba japonica*, mais bien par celle qui avait réussi à M. HÉRISSEY (2) pour extraire du *Cerasus lusitanica*, un hétéroside encore inconnu et très différent de l'aucuboside, le *lusitanicoside* (3).

Sur les conseils de M. HÉRISSEY, j'ai entrepris des recher-

(1) H. HÉRISSEY et M. GRAVOT. — Présence de stachyose (mannéoté-trose) et d'aucuboside (aucubine) dans les *Plantago maritima* L. et *P. carinata* Schrad. ; *Journ. Pharm. et Chim.*, 1935, (8), **22**, 537.

(2) H. HÉRISSEY. — Sur une technique permettant l'extraction facile de certains hétérosides ; *Journ. Pharm. et chim.*, 1932, (8), **16**, 513.

(3) H. HÉRISSEY et J. LAFOREST. — Sur un hétéroside extrait du Laurier de Portugal, *Cerasus lusitanica* Loïs. ; *C. R. Ac. Sc.*, 1932, **194**, 1095.

ches en vue d'étendre la technique qui lui avait ainsi réussi, dans des cas tels que ceux du lusitanicoside et de l'aucuboside.

J'ai débuté par des essais sur des plantes à contenu hétérosidique bien connu, et j'ai ensuite étendu ces essais à des végétaux encore peu étudiés à ce point de vue. Au cours de ces recherches, j'ai été amené à envisager l'emploi d'autres déféquants que le sous-acétate de plomb, sel employé dans la technique de M. HÉRISSEY, et m'inspirant de cette dernière, j'ai pu mettre au point une méthode nouvelle qui, à la place du sel de plomb, utilise un sel ferrique.

Notre travail se divisera donc en deux parties principales, l'une traitant de la technique d'extraction par le procédé au plomb de M. HÉRISSEY, l'autre de l'application de la défécation ferrique à l'obtention des hétérosides.

Toute recherche portant sur un végétal déterminé sera, en principe, exposée selon le schéma suivant. Après un court historique, dans lequel seront indiquées la nature du corps à extraire, la répartition de ce dernier dans le monde végétal, les méthodes déjà utilisées pour son obtention, j'exposerai mes recherches personnelles, en envisageant successivement la préparation de la liqueur extractive, les résultats auxquels conduit l'étude biochimique de cette dernière, les possibilités d'application de la méthode d'extraction proposée, l'extension de celle-ci à l'obtention des holosides accompagnant les hétérosides. Chaque Chapitre sera terminé par l'énoncé des conclusions partielles découlant spécialement des recherches qui y auront été exposées.

Je dois à M. le Professeur Henri HÉRISSEY le sujet de cette thèse et les conseils éclairés qui m'ont permis de la réaliser.

Pendant les années fructueuses que j'ai passées dans son laboratoire, il n'a cessé de me faire profiter de son expérience et m'a donné les marques de la plus bienveillante affection.

Cette publication est pour moi une occasion précieuse de témoigner à mon Maître ma très vive reconnaissance et mon très respectueux attachement.

M. le Professeur M. MASCRÉ et M. P. FLEURY, Maître de Conférences, ont bien voulu me faire l'honneur de constituer avec M. le Professeur H. HÉRISSEY mon jury de thèse, je ne saurai trop les remercier du bienveillant intérêt qu'ils m'ont témoigné.

PREMIÈRE PARTIE.

Méthode de défécation plombique

CHAPITRE PREMIER.

Remarques sommaires sur quelques procédés d'extraction des hétérosides.

Les méthodes imaginées en vue de l'extraction des hétérosides végétaux, — méthodes dont nous avons indiqué dans l'Introduction la multiplicité nécessaire, — peuvent être réparties en deux grands groupes.

Dans les méthodes du premier groupe, on utilise uniquement des solvants neutres, eau, alcool, acétone, ester acétique, etc..., soit directement, soit après un traitement ayant pour but d'éliminer des matières étrangères susceptibles d'entraver l'extraction.

Dans les techniques du deuxième groupe, on engage l'hétéroside dans une combinaison insoluble, pouvant être obtenue à un degré de pureté suffisant ; par un traitement chimique approprié, l'hétéroside est libéré et extrait par les solvants neutres.

La méthode étudiée ici, se rattache aux procédés du premier groupe. Un des moyens les plus anciens, utilisé pour l'obtention des hétérosides consiste, après avoir préparé une liqueur extractive de la plante avec l'eau ou l'alcool (1), à soumettre cette liqueur aux traitements suivants : défécation

(1) Il n'y a pas lieu, ici, de rappeler les procédés de stabilisation nécessaires pour obtenir une liqueur extractive.

par le sous-acétate de plomb liquide ; séparation par filtration du liquide déféqué ; élimination par l'hydrogène sulfuré de l'excès de plomb que contient ce dernier ; et concentration de la solution. On obtient ainsi soit un sirop, pouvant cristalliser directement ; soit un extrait que l'on traite consécutivement par un solvant neutre : l'ester acétique pur ou plus ou moins hydraté. Nous tenons à signaler à ce propos, que l'utilisation de l'ester acétique en chimie végétale, remonte aux travaux de H. PETROZ et ROBINET, étudiant les fruits du Lilas (1).

Cette méthode, simple en apparence, s'avère pénible à l'application, et ne donne pas toujours pleine satisfaction : elle nécessite des filtrations rendues difficiles par la présence des précipités plombiques, et l'emploi de l'hydrogène sulfuré en quantité notable, puis on obtient finalement une liqueur acide qu'il faut prendre soin de distiller à basse température, sous pression réduite, si l'on veut éviter l'hydrolyse de l'hétéroside à extraire. D'autre part, dans un milieu aussi complexe qu'une solution extractive végétale, le précipité plombique, en dehors de toute action précipitante, par action chimique du sous-acétate de plomb sur l'hétéroside, peut cependant retenir celui-ci par entraînement indirect.

Ces quelques remarques montrent qu'il est intéressant, tout en conservant le bénéfice de la défécation, de supprimer les filtrations, la concentration par la chaleur, et de pallier au phénomène d'entraînement, tout au moins en ce qui concerne l'adsorption. M. HÉRISSEY, lors de ses recherches sur le Laurier de Portugal, a imaginé et mis au point une technique (2), qui satisfait l'expérimentateur aux divers points qui viennent d'être envisagés. Cette technique lui a permis d'obtenir pour la première fois, le *lusitanicoside* (3).

Voici le résumé de cette technique : la solution aqueuse extractive du végétal considéré est additionnée d'une quantité suffisante d'extrait de Saturne pour la déféquer complè-

(1) H. PETROZ et ROBINET. — Des fruits du Lilas (*Syringa communis*), et considérations sur l'emploi de l'acide carbonique et de l'éther acétique dans les analyses végétales ; *Journ. Pharm. et Chim.*, 1824, (2), **10**, 139.

(2) *Loc. cit.*, p. 7.

(3) *Loc. cit.*, p. 7. M. HÉRISSEY a pu, par la suite, préparer le lusitanicoside par d'autres méthodes qu'il avait vainement tenté d'appliquer, avant d'avoir obtenu, par sa nouvelle technique, les premiers cristaux nécessaires aux amorçages des extraits incristallisables fournis par ces diverses méthodes (communication orale).

tement ; sans filtrer, on ajoute à la bouillie obtenue du sulfate de sodium anhydre, en excès, afin d'éliminer l'excès de plomb et d'obtenir une masse de facile dessiccation ; enfin, on incorpore à celle-ci du carbonate de calcium qui sature tout acide éventuel et favorise la pulvérisation finale, après abandon de la masse à l'air jusqu'à poids constant.

Dans cette opération, simple et rapide, on réalise toutes les manipulations longues et pénibles mentionnées plus haut. De plus, le fait d'obtenir une poudre facilite le traitement par les solvants ; il est difficile d'épuiser un extrait, dont le renouvellement de la surface est pratiquement imparfait ; on ne peut donc compter dans ce cas, que sur la pénétration lente de la masse par le solvant, en fonction du temps de l'ébullition.

La technique de M. HÉRISSEY, dont les détails trouveront place tout au long des chapitres ultérieurs, présentent, à côté de grands avantages, quelques inconvénients ressortant, *a priori*, de la nature des sels employés.

1) L'élimination du plomb est consécutive à la formation d'acétate de sodium, pouvant limiter l'emploi de solvants où ce sel est soluble.

2) Corrélativement à la formation d'acétate de sodium, du sulfate de plomb sera dissous ; phénomène étudié par DEBBITS en 1873 (1) ; cet auteur a montré qu'en dehors de certains sels ammoniacaux et de calcium, le sulfate de plomb se dissolvait même dans l'acétate de soude :

100 p. d'eau contenant 2 p.,05 d'acétate de soude anhydre additionné d'une goutte d'acide acétique dissout : 0 g.,054 de SO_4Pb .

100 p. d'eau contenant 41 p. d'acétate de soude anhydre additionné d'une goutte d'acide acétique dissout : 11 g.,2 de SO_4Pb .

DEBBITS a montré aussi que la température semblait avoir peu d'influence.

Afin de déterminer si la solution, contenant le sulfate de plomb solubilisé, renferme de l'acétate de sodium et du sulfate de plomb, ou de l'acétate de plomb et du sulfate de sodium, DEBBITS l'a additionnée de 7 fois son volume d'alcool à 92°. Le précipité produit par l'alcool est formé surtout de sulfate de sodium ; donc la solution alcoolique renferme de l'acétate de plomb.

(1) H. C. DEBBITS. — Solubilité du sulfate de plomb dans une solution d'acétate de soude. D'après *Bull. Soc. Chim.*, 1873, **20**, 258.

Il s'ensuit, que lors de la reprise de la poudre, — dite déféquée, — par des solvants, tel que l'alcool, en plus de l'acétate de sodium, de l'acétate de plomb passera en solution, phénomène qui, dans certains cas, donnera lieu à des pertes ou à la non cristallisation du corps à isoler, si celui-ci se trouve en petite quantité par rapport au poids de sels dissous.

CHAPITRE II.

Essais sur les feuilles de Busserole, *Arctostaphylos Uva Ursi* Spreng., Ericacées.

En 1852, KAWALIER (1) extrait de ces feuilles un principe cristallisé, désigné sous le nom d'*arbutine* ; celle-ci, en réalité, ne représentait pas une espèce chimique, mais un mélange hétérosidique contenant de l'*arbutine vraie* et de la *méthylarbutine*.

Ce mélange paraît exister assez communément dans les Ericacées ; *Chimaphila umbellata* Nutt. (2) ; *Vaccinium Vitis Idæa* L. (3) ; *Chimaphila maculata* L. Pursch. (4) ; et dans plusieurs plantes de la tribu des Pyrolacées (5).

La technique d'extraction de ce mélange hétérosidique, — arbutine et méthylarbutine, — alors utilisée se résume dans les opérations suivantes : Décoction aqueuse, défécation par l'acétate de plomb ; élimination de l'excès de plomb par l'hydrogène sulfuré ; évaporation à cristallisation ; puis purification par redissolution dans l'eau et traitement par le noir animal.

D'après A. FICHTENHOLZ (6), pour extraire le mélange hétérosidique de la Pyrole à feuilles rondes, on effectue les opéra-

(1) A. KAWALIER. — Ueber die Blätter von *Arctostaphylos Uva Ursi* ; *Lieb. Ann.*, 1852, **82**, 241.

(2) C. ZWENGER et C. HIMMELMANN. — Ueber Chinasäure, Ericinon und Arbutin ; *Lieb. Ann.*, 1864, **129**, 203.

(3) E. CLAASSEN. — Vaccinin, a cristallizable principle extracted from the leaves of the cow berry (*Vaccinium Vitis Idæa* L.) ; *Amer. Journ. of Pharm.*, 1870, **42**, 297.

E. CLAASSEN. — On arbutin, the bitter principle of the cow berry (*Vaccinium Vitis Idæa* L.) ; *Amer. Journ. of Pharm.*, 1885, **57**, 321.

(4) B. BANTLY. — Thèse signalée par J. M. MAISCH dans l'article : On the occurrence of arbutin, in Ericaceous plants ; *Amer. Journ. of Pharm.*, 1874, **44**, 314.

(5) E. N. SMITH. — Examination of Ericaceous plants. Article résumé dans *Amer. Journ. of Pharm.*, 1881, **53**, 549.

A. FICHTENHOLZ. — Les glucosides de la Pyrole à feuilles rondes ; *Journ. Pharm. et Chim.*, 1910, (7), **2**, 193.

(6) *Loc. cit.*, p. 13.

tions suivantes : On stabilise la plante par l'alcool bouillant, et on distille la colature jusqu'à obtention d'une liqueur sirupeuse, que l'on additionne de 3 volumes d'alcool à 95°, qui entraîne le dépôt de nombreuses impuretés. On distille le liquide hydroalcoolique en consistance d'extrait mou. On redissout ce dernier dans de l'eau et on défèque la solution aqueuse par de l'extrait de Saturne. On réunit les liqueurs aqueuses résultant de la filtration, du lavage et de l'essorage du précipité plombique ; on enlève l'excès de plomb des liqueurs par l'hydrogène sulfuré ; puis on évapore à sec, dans le vide, le liquide privé de plomb. On épuise alors cet extrait, à l'ébullition, par de l'ester acétique saturé d'eau. On distille la liqueur estéro-acétique et on reprend le résidu par de l'eau, ce qui élimine les matières grasses. On purifie la solution aqueuse par agitation avec de l'éther, et on distille la couche aqueuse dans le vide et à sec. On traite le résidu par de l'ester acétique à demi saturé d'eau. Par refroidissement le glucoside cristallise ; on le purifie par de nouvelles cristallisations dans l'ester acétique à demi-saturé d'eau.

Dans les expériences faites sur l'*Uva Ursi*, en vue d'appliquer à l'extraction des hétérosides de cette plante, la technique de la *poudre déféquée* de M. HÉRISSEY, j'ai utilisé seulement 200 g. de feuilles sèches provenant de la droguerie pharmaceutique.

LIQUEUR EXTRACTIVE. — Utilisant une matière sèche et n'ayant pas à craindre l'action des ferments au cours du broyage de la plante, les feuilles ont été passées directement au moulin. Le produit du broyage a été mis dans un ballon avec 10 g. de carbonate de calcium et 1.000 cm³ d'alcool à 87° ; on a taré le tout et fait bouillir à reflux pendant 20 minutes ; on a laissé reposer 24 heures et rétabli la tare avec de l'alcool ; on a filtré, essoré le résidu et obtenu 705 cm³ de colature représentant sensiblement $\frac{200 \times 705}{1000} = 141$ g. de feuilles sèches (1).

On a distillé en consistance d'extrait, qui a été repris par 140 cm³ d'eau ; après un repos de 24 heures on a filtré, lavé et obtenu 210 cm³ de liquide marron foncé.

(1) Comme dans toutes les opérations qui suivent, on n'a pas tenu compte du volume occupé par l'extrait passant dans l'alcool, le manque de cette détermination n'ayant guère d'influence sur les conclusions à venir.

DÉTERMINATION DE LA QUANTITÉ DE SOUS-ACÉTATE DE PLOMB LIQUIDE NÉCESSAIRE A LA DÉFÉCATION DE LA LIQUEUR EXTRACTIVE.

— Sur une petite prise d'essai (1 ou 2 cm³) qui a été étendue de 10 volumes d'eau, on a déterminé par plusieurs essais successifs, la quantité d'extrait de Saturne à ajouter à la solution, pour que celle-ci, filtrée, ne précipite plus par la liqueur plombique. Dans le cas présent, il a fallu un cm³ de sous-acétate de plomb liquide pour déféquer 2 cm³ de liqueur extractive.

OBTENTION D'UNE POUDRE DITE DÉFÉQUÉE. — Après cette détermination, il restait 200 cm³ de liqueur représentant :

$$\frac{141 \times 200}{210} = 134 \text{ g. de feuilles.}$$

La liqueur, versée dans un mortier, a été additionnée de la quantité d'extrait de Saturne déterminée précédemment, soit 100 cm³ $\left(\frac{1 \times 200}{2}\right)$, la masse a pris une teinte jaune ; on a incorporé alors 200 g. de sulfate de sodium effleuri, par petites portions et en triturant soigneusement. Cette dernière remarque a une grande importance, une partie du sulfate de sodium servant de déplombant, il est indispensable que ce sel entre en solution, afin de permettre les échanges d'ions. Dans le cas contraire, où l'addition du sulfate est faite en bloc, la masse épaissit considérablement, le sulfate de soude cristallisant immédiatement, et la précipitation du plomb n'a lieu alors que partiellement.

Afin d'éviter toute acidité éventuelle, et pour faciliter l'obtention d'une poudre friable, on a ajouté, après l'incorporation du sulfate de sodium, 50 g. de carbonate de calcium, en homogénéisant soigneusement. Pendant les premières heures d'exposition à l'air, on a surveillé la masse, afin d'éviter la prise en bloc, et pour ce faire, on l'a détachée de temps à autre. Le lendemain, une pulvérisation grossière était possible ; après 2 jours, on a étendu le produit sur une feuille de papier et suivi la dessiccation par des pesées répétées quotidiennement ; le poids ne variant plus, on a obtenu finalement 331 g. de poudre fine, de couleur gomme gutte, représentant 134 g., c'est-à-dire sensiblement 0,4 fois son poids de feuilles sèches.

TRAITEMENT DE LA POUDRE DÉFÉQUÉE PAR L'ESTER ACÉTIQUE.

— La totalité de la poudre (331 g.), a été traitée par 600 cm³ d'ester acétique, à l'ébullition à reflux pendant 9 minutes.

Après refroidissement, on a filtré et obtenu 415 cm³ de liqueur jaunâtre. Un cm³ de cette liqueur, amorcé avec une trace d'arbutine et additionné de 3 volumes d'éther, sans mélanger, a donné le lendemain, une cristallisation nette.

La totalité de la liqueur estéro-acétique, concentrée jusqu'à trouble net, et transvasée dans un flacon, a laissé déposer par refroidissement, un produit à peine teinté et micro-cristallin.

Une deuxième reprise de la poudre, effectuée avec 500 cm³ d'estér acétique bouillant, a donné dans les mêmes conditions, un corps incolore.

Les produits recueillis, pesaient en totalité 1 g.,760.

La poudre ainsi traitée, a été conservée à la lumière diffuse, dans le ballon dans lequel elle avait été traitée par l'estér acétique. Examinée environ une année après, elle n'avait plus sa teinte jaunâtre, mais une teinte gris rosé, signe de l'oxydation de l'hydroquinone, peut-être libérée par altération de l'arbutoside au cours de la conservation.

Quoiqu'il en soit, on a effectué de nouvelles reprises.

La poudre ainsi conservée, à nouveau traitée par 700 cm³ d'estér acétique aqueux à l'ébullition, a donné une liqueur jaune vert qui, concentrée à trouble net, a laissé déposer par refroidissement, un liquide sirupeux de couleur brune. On l'a séparé de l'estér acétique, puis étendu d'eau ; la solution a été purifiée par agitation avec de l'éther sulfurique et distillée à sec ; le résidu a été repris par 15 cm³ d'alcool à 95° ; la solution alcoolique additionnée d'éther sulfurique jusqu'à cessation de trouble, a donné après quelques heures, un produit formé par de belles aiguilles visibles à l'œil nu ; le corps recueilli pesait un gramme, il était souillé par une matière brunâtre et donnait, avec le perchlorure de fer officinal dilué au dixième, une coloration bleu violacé.

Par la suite, 4 nouvelles reprises ont été effectuées avec chaque fois 1.500 cm³ d'estér acétique anhydre. Elles ont donné après concentration, 1 g.,024 de produit microcristallin.

Depuis le début du traitement, on a donc employé en gros : 8 litres d'estér acétique, et obtenu 3 g.,814 de mélange hétérosidique brut, soit un rendement de $2 \text{ g.,846 } \left(\frac{3,814 \times 100}{134} \right)$ pour 100 g. de feuilles sèches.

D'après les travaux de A. FICHTENHOLZ (1), la quantité d'arbutine commerciale (mélange hétérosidique) contenue

(1) A. FICHTENHOLZ. — Application de la méthode biochimique à l'analyse de la Busserole ; *Journ. Pharm. et Chim.*, 1911, (7), **4**, 441.

dans 100 g. de feuilles sèches et déduite de l'application de la méthode biochimique aux feuilles de Busserole, serait comprise entre 8 g.,50 et 9 g.,20. En utilisant ces nombres dans le cas présent, le rendement en mélange brut extrait, est d'environ 30 p. 100.

Le produit a été purifié en le reprenant par 250 cm³ d'ester acétique contenant 0 g.,20 d'eau pour 100 cm³ ; après une ébullition de 20 minutes, une assez grande quantité de corps était restée insolubilisée, on a ajouté alors 0 g.,40 de noir animal et filtré ; la liqueur incolore a cristallisé immédiatement. Le lendemain le liquide était envahi par la cristallisation, on a recueilli, lavé et obtenu 1 g.,735 d'un produit parfaitement blanc, aux cristaux visibles à l'œil nu. Avec les eaux mères on a repris le produit insolubilisé et obtenu ainsi 0 g.,630 d'un produit identique au premier. On a donc obtenu 2 g.,365 (1,735 + 0,630) de mélange hétérosidique pur et cela à partir de 134 g. de feuilles sèches d'*Uva Ursi*, soit pour 100 g., 1 g.,764. Si l'on rapporte ce nombre aux quantités calculées par A. FICHTENHOLZ (1), l'extraction a donné un rendement de 20 p. 100 environ.

REPRISE DE LA POUDRE DÉFÉQUÉE PAR L'ALCOOL. — De la poudre précédemment épuisée par l'ester acétique, on a prélevé 50 g., que l'on a traités par 500 cm³ d'alcool à 90° à l'ébullition pendant 30 minutes. La liqueur bouillante a été filtrée, de celle-ci on a prélevé, après refroidissement, 20 cm³, qui ont été évaporés dans une capsule tarée ; le résidu, du poids de 0 g.,063, a été dissous dans 10 cm³ d'eau. La solution examinée au point de vue de la présence possible d'acétate de sodium et de composés plombiques, a donné les réactions suivantes : une coloration brunâtre avec le sulfhydrate d'ammonium ; un louche jaunâtre avec le chromate de potassium en milieu acétique ; un précipité (chlorure de plomb) et une coloration rouge bordeaux avec le perchlorure de fer officinal dilué au dixième ; un précipité soluble dans l'acide azotique, avec le chlorure de baryum ; ne réduit pas la liqueur de Fehling à chaud ; ne donne pas de coloration caractéristique par la réaction de PAPASOGLI (2) donnée comme indicative du

(1) *Loc. cit.*, p. 16.

(2) G. PAPASOGLI. — Réaction caractéristique du saccharose ; d'après *Journ. Pharm. et Chim.*, 1895, (6), **2**, 429.

Si, à une solution aqueuse de saccharose, on ajoute d'abord quelques gouttes d'une solution de nitrate de cobalt à 5 g. p. 100 cm³ puis un léger excès de solution de soude caustique à 50 g. p. 100 cm³, le liquide prend une belle couleur violet améthyste foncée assez persistante.

saccharose. Cette réaction, si elle n'est pas d'une grande spécificité, devient toutefois intéressante lorsqu'elle est négative.

La reprise alcoolique a été distillée, et le sirop obtenu a été repris par 30 cm³ d'alcool à 95° à l'ébullition ; la liqueur jaune n'a donné aucune trace de cristallisation, après avoir été amorcée avec du saccharose.

CONCLUSIONS. — Nos recherches sur les feuilles sèches d'*Uva Ursi* ont donc conduit aux résultats suivants :

Il a été possible, en utilisant une poudre déféquée au sous-acétate de plomb, d'obtenir facilement 1 g.,764 de mélange hétérosidique (arbutoside, méthylarbutoside) cristallisé et purifié, à partir de 100 g. de feuilles sèches. D'autre part, on doit remarquer qu'il a été nécessaire d'employer, pour cette extraction, plusieurs litres d'ester acétique.

CHAPITRE III.

Essais sur les feuilles de Poirier, *Pirus communis* L., var., Poire de Curé.

Les recherches de SCHIFF (1) avaient établi que l'arbutine découverte par KAWALIER (2) n'était pas une espèce chimique, mais un mélange d'arbutine et de méthylarbutine, et bien qu'il eût procédé à de nombreuses cristallisations fractionnées, il lui avait été impossible d'obtenir l'*arbutoside* pur à partir de l'arbutine commerciale. C'est à Em. BOURQUELOT et A. FICHTENHOLZ (3) qu'il revient d'avoir extrait des feuilles fraîches du Poirier, *Pirus communis*, Rosacées, variété Carisi, un corps cristallisé qu'ils caractérisèrent comme étant de l'arbutoside pur. Les mêmes auteurs montrèrent que ce corps existe dans beaucoup d'autres variétés horticoles du *Pirus communis* (4).

Par la suite, l'arbutoside fut isolé d'un certain nombre de plantes. Em. BOURQUELOT et A. FICHTENHOLZ (5), en 1912, le retirèrent des feuilles du *Grevillea robusta* A. Cunn., Protéacées. En 1919, Em. BOURQUELOT et H. HÉRISSEY (6) le retrouvèrent dans les feuilles fraîches d'*Hakea laurinea* R. Br., Pro-

(1) SCHIFF. — Zur Constitution des Arbutins ; *Lieb. Ann.*, 1881, **206**, 161.

(2) *Loc. cit.*, p. 13.

(3) Em. BOURQUELOT et A. FICHTENHOLZ. — Sur la présence d'un glucoside dans les feuilles de Poirier et sur son extraction ; *Journ. Pharm. et Chim.*, 1910, (7), **2**, 97.

(4) Em. BOURQUELOT et A. FICHTENHOLZ. — Sur le glucoside des feuilles de poirier. Sa présence dans les feuilles de diverses variétés. Sa recherche dans le tronc et la racine ; *Journ. Pharm. et Chim.*, 1911, (7), **4**, 145 et 198.

(5) Em. BOURQUELOT et A. FICHTENHOLZ. — Sur la présence de l'arbutine dans les feuilles de *Grevillea robusta* (Proteacées) ; *Journ. Pharm. et Chim.*, 1912, (7), **5**, 425.

(6) Em. BOURQUELOT et H. HÉRISSEY. — Application de la méthode biochimique à l'étude des feuilles fraîches d'*Hakea laurinea* R. Br. Extraction de québrachite et d'arbutine ; *Journ. Pharm. et Chim.*, 1919, (7), **19**, 251.

téacées. Puis en 1930, A. MEUNIER (1) l'isola de la Gesse noire, *Orobus niger* L. (*Lathyrus niger* Bernh.), Légumineuses.

Les procédés d'extraction de l'arbutoside utilisés par ces auteurs, ne diffèrent pas sensiblement de ceux exposés dans le chapitre relatif aux essais faits sur les feuilles d'*Uva Ursi*.

La présente recherche sur les feuilles de Poirier, comporte deux essais réalisés sur des récoltes faites à l'hôpital Saint-Antoine à deux époques différentes.

I. — Récolte du 30 septembre 1932.

Les feuilles pesaient fraîches 365 g. Elles ont été stabilisées et épuisées selon les règles habituelles, avec de l'alcool à 89° ; il a été utilisé en totalité (2) 4.500 cm³ d'alcool.

Les liqueurs alcooliques distillées ont donné un extrait pesant 75 g., que l'on a repris par l'eau de façon à avoir 365 cm³ de solution.

La quantité de sous acétate de plomb liquide, nécessaire à la complète défécation de la liqueur extractive, a été déterminée comme pour l'*Uva Ursi* ; il a fallu 0 cm³,5 d'extrait de Saturne pour déféquer 2 cm³ de liqueur extractive.

ETUDE BIOCHIMIQUE (3). — Cette étude a porté sur 100 cm³ de solution extractive, additionnée de 1 cm³ de toluène. Les résultats sont rapportés à 100 cm³ de cette liqueur, soit 100 g. de feuilles fraîches.

(1) A. MEUNIER. — Recherches sur les variations de coloration des plantes au cours de leur dessiccation. Le chromogène de l'*Orobus niger* L. (*Lathyrus niger* Bernh.), est l'arbutoside (arbutine) ; *Bull. Soc. Chim. biol.*, 1931, **13**, 72.

(2) Ici, comme dans tous les essais ultérieurs, le volume indiqué représente l'ensemble des quantités de solvant utilisées pour effectuer la stabilisation et deux épuisements successifs de la matière végétale employée.

(3) Em. BOURQUELOT. — Recherche dans les végétaux du sucre de canne à l'aide de l'invertine et des glucosides à l'aide de l'émulsine ; *Journ. Pharm. et Chim.*, 1901, (6), **14**, 481.

Cette étude, dont la description minutieuse a été souvent reproduite, consiste essentiellement à faire agir sur une solution de plante, successivement, l'invertine, puis l'émulsine, et à noter les changements de déviation et de teneur en sucre réducteur, qu'éprouve la liqueur sous l'influence de ces ferments.

Les lectures polarimétriques et les dosages sont pratiqués sur les liqueurs préalablement déféquées, par addition d'un excès d'extrait de Saturne, cet excès étant éliminé en ajoutant directement, avant toute filtration, un volume déterminé d'une solution aqueuse saturée de sulfate de sodium. Le mélange peut être éventuellement étendu d'eau, de façon à avoir finalement une liqueur extractive déféquée, facilement filtrable, et se prêtant d'une façon convenable à l'examen polarimétrique et au dosage des sucres réducteurs.

Rotation initiale (I = 2).....	—	2°40'
— après action de l'invertine.....	—	3°34'
— après action de l'émulsine (8 jours).....	—	0°8'
— — — — (1 an).....	+	1°8'
Matières réductrices initiales, en glucose (pour 100 cm ³)..	0 g.,252	
— — après action de l'invertine.....	0 g.,844 I (1) =	657
— — après action de l'émulsine (8 jours)...	2 g.,875 I =	591
— — — — — (1 an).....	3 g.,070 I =	473

Il s'est produit sous l'influence de l'invertine un changement de rotation vers la gauche de 54' correspondant à l'apparition de 0 g.,592 de matières réductrices exprimées en glucose, ce qui conduit à un indice de réduction enzymolytique 657. Dans l'hypothèse que les matières réductrices proviennent de saccharose hydrolysé par l'invertine, elles auraient pour origine 0 g.,562 ($0,592 \times 0,95$) de saccharose. Or le calcul montre, que pour une telle quantité de ce dernier sucre, on aboutirait à un changement de rotation de 59'. Le résultat trouvé est suffisamment voisin de ce dernier chiffre pour qu'on puisse considérer que, dans l'espèce, il s'agit bien de saccharose.

D'autre part, sous l'influence de l'émulsine, après une action maintenue pendant huit jours, il s'est produit un changement de rotation vers la droite de 3°26', correspondant à la formation de 2 g.,031 de matières réductrices exprimées en glucose, ce qui donne un indice 591, chiffre évidemment faible, si on le compare à 700, indice de l'arbutoside déterminé par Em. BOURQUELOT et A. FICHTENHOLZ (2). Nous devons faire remarquer que dans ces essais, nous n'avons pas pris les précautions indiquées par A. FICHTENHOLZ (3) pour l'application de la méthode biochimique à des plantes riches en matières tanniques : précautions consistant à éliminer la plus grande partie des tannins avant de faire agir les ferments. A. MEUNIER (4), effectuant des essais biochimiques, directement sur

(1) I = *Indice de réduction enzymolytique*.

Em. BOURQUELOT a désigné sous ce nom le poids en milligrammes de produits réducteurs, exprimés en glucose, formés dans 100 cm³, sous l'influence de l'émulsine ou de l'invertine pour un changement de rotation polarimétrique de un degré, observé à l'aide du tube de 2 décimètres.

(2) Em. BOURQUELOT et A. FICHTENHOLZ. — Arbutine et méthylarbutine. Caractères, distinction et recherche dans les végétaux ; *Journ. Pharm. et Chim.*, 1910, (7), **1**, 62 et 104.

(3) A. FICHTENHOLZ. — Recherche de l'arbutine dans les végétaux ; *Journ. Pharm. et Chim.*, 1908, (6), **28**, 255.

(4) *Loc. cit.*, p. 20.

une liqueur extractive de Gesse noire, a trouvé un indice 623, chiffre peu éloigné du nôtre. L'indice déduit des résultats trouvés après avoir fait agir l'émulsine pendant une année ne doit pas surprendre : l'hydroquinone libérée par l'hydrolyse de l'arbutoside s'étant oxydée et ne réduisant plus ainsi la liqueur de Fehling.

En nous basant sur les variations optiques, et en nous appuyant sur les expériences de A. FICHTENHOLZ (1) qui admet qu'un retour à droite de 60' correspond à l'hydrolyse par l'émulsine de 0 g.,500 d'arbutoside en solution dans 100 cm³ d'eau, la liqueur que nous étudions ici, dont 100 cm³ correspondent à 100 g. de feuilles fraîches, doit renfermer environ 2 g.,350 (0,5 × 4,7) d'hétéroside.

OBTENTION D'UNE POUDRE DÉFÉQUÉE. — On a opéré sur 262 cm³ de liqueur extractive représentant 262 g. de feuilles fraîches.

On a mélangé dans l'ordre suivant, en prenant les précautions indiquées pour l'*Uva Ursi* :

Solution extractive	262 cm ³
Extrait de Saturne $\frac{262 \times 0,5}{2} = 65,5$	65 cm ³ ,5
Sulfate de sodium effleuri	262 g.
Carbonate de calcium	65 g.,5

Après dessiccation jusqu'à poids constant, par exposition à l'air, on a obtenu 382 g. de poudre jaune clair, représentant 262 g., ou encore 0,68 fois $\left(\frac{262}{382}\right)$ son poids de feuilles fraîches. La poudre conservée en sac de papier n'a été utilisée que sept mois après, à ce moment, elle n'avait pas changé d'aspect.

TRAITEMENT DE LA POUDRE DÉFÉQUÉE. — On a prélevé 50 g. de cette poudre correspondant à 34 g. de feuilles fraîches ; cette quantité de poudre a été reprise deux fois par 500 cm³ d'ester acétique à l'ébullition. Après refroidissement, les reprises filtrées et réunies ont été distillées à trouble net et transvasées dans un flacon ; le lendemain, un produit légèrement poisseux s'était déposé sur la paroi du flacon ; on a additionné le liquide de quatre gouttes d'eau et le tout a été agité énergiquement. Un jour après cette opération, le produit adhé-

(1) *Loc. cit.*, p. 16.

rent s'est détaché par agitation, et examiné au microscope, il s'est montré cristallisé. Le produit recueilli et séché à l'air pesait 0 g.,100.

Quatre nouvelles reprises pratiquées sur les 50 g. de poudre déféquée avec 500 cm³ d'ester acétique chaque fois, ont conduit à un résultat négatif.

On a prélevé 50 g. de poudre déféquée neuve, que l'on a traités deux fois par 500 cm³ d'ester acétique contenant 10 cm³ d'eau ; chaque reprise concentrée à trouble net a laissé déposer un produit d'aspect satisfaisant, mais peu abondant. Les produits recueillis pesaient en totalité 0 g.,182.

Une troisième tentative d'extraction a porté sur 110 g. de poudre déféquée, correspondant à 75 g. de feuilles fraîches.

On a repris la poudre, une première fois, par 500 cm³ d'ester acétique anhydre, à l'ébullition pendant 30 minutes. Après filtration de la liqueur à chaud, on a obtenu un liquide à peine verdâtre, qui distillé à trouble net, a donné après refroidissement, un enduit blanc facile à détacher.

Une deuxième reprise des 110 g. de poudre effectuée avec 500 cm³ d'ester acétique dans les mêmes conditions que précédemment, a donné une faible quantité de produit. Au fond du ballon, dans lequel ont eu lieu les reprises, un extrait était fortement adhérent ; l'ester acétique utilisé étant desséché avant l'emploi, il faut donc admettre que la poudre déféquée contenait l'eau nécessaire à la formation de cet extrait. On a pensé que ce dernier pouvait avoir soustrait une partie de l'hétéroside à l'action du solvant.

Dans cette hypothèse, la poudre non adhérente à la paroi du ballon a été mise de côté. Quant à l'extrait, il a été repris par 500 cm³ d'acétone à l'ébullition pendant 30 minutes ; cette opération a amené la désagrégation de l'extrait. De même, la poudre mise de côté a été reprise par 500 cm³ d'acétone. Les liqueurs acétoniques, jaunes, filtrées et réunies, ont été distillées en présence de carbonate de calcium ; on a finalement obtenu une *liqueur aqueuse*, qui distillée à sec, a donné un résidu blanc jaunâtre, adhérent au ballon où a été effectuée la distillation ; cet extrait a été épuisé par 500 cm³ d'ester acétique à l'ébullition pendant une heure ; l'extrait ne s'est pas délité ; la liqueur filtrée, jaunâtre, ne donnait aucune déviation polarimétrique appréciable ; concentrée à trouble net, cette liqueur n'a fourni qu'une faible quantité de poudre jaunâtre.

Le résidu resté dans le ballon lors de cette dernière reprise, a été traité par l'eau distillée ; la solution filtrée, jaune, d'un volume de 30 cm³, donnait une déviation polarimétrique $\alpha = -16'$ ($l = 0,5$), ce qui correspond à une teneur en arbutoside de 0 g.,25 en prenant $[\alpha]_D = -63^\circ,5$, et en admettant que la liqueur ne contienne que ce dernier corps.

Tous les produits obtenus à partir des 110 g. de poudre ont été recueillis, lavés et abandonnés à l'air ; d'autre part, les eaux-mères réunies et concentrées ont fourni une faible quantité d'un produit blanc. Finalement le tout a été pesé : il y avait 0 g.,48 de corps blanc jaunâtre que l'on a repris par 30 cm³ d'ester acétique saturé d'eau, à l'ébullition ; il est resté insolubilisé une petite quantité d'un sirop épais, de couleur marron ; la reprise filtrée a cristallisé immédiatement. Un jour après, on a recueilli, lavé avec 10 cm³ d'ester acétique et 15 cm³ d'éther ; on a obtenu ainsi, après dessiccation à l'air libre, 0 g.,223 d'un produit blanc, bien cristallisé.

Une parcelle du produit donnait une belle coloration saphir par la réaction de JUNGSMANN (phosphomolybdate de sodium, et ammoniacale).

La détermination du pouvoir rotatoire en solution aqueuse a donné :

$$[\alpha]_D = -58^\circ,1 \quad (p = 0 \text{ g.},063 ; v = 10 \text{ cm}^3 ; l = 2 ; \alpha = -0^\circ 44').$$

M. HÉRISSEY (1) a donné pour l'arbutoside séché à l'air et préparé à partir de l'arbutine commerciale, selon une méthode imaginée par lui $[\alpha]_D = -59^\circ,53$. Les deux valeurs trouvées sont pratiquement concordantes, une variation de moins de deux minutes dans la lecture polarimétrique les amenant à une parfaite correspondance.

Si nous calculons le rendement en produit brut obtenu, nous trouvons pour 100 g. de feuilles fraîches $\frac{0,48 \times 100}{75} = 0 \text{ g.},64$, chiffre éloigné de 2 g.,350, teneur calculée à l'aide des données biochimiques ; on a donc extrait $\frac{0,64}{2,350} \times 100 = 27 \text{ p. } 100$ de l'hétéroside contenu dans la poudre.

REPRISE DE LA POUDRE DÉFÉQUÉE PAR L'EAU. — En présence de ce faible rendement, il était indispensable d'examiner ce

(1) H. HÉRISSEY. — Préparation de l'arbutine vraie ; *Journ. Pharm. et Chim.*, 1910, (7), **2**, 248.

qu'il restait dans la poudre déféquée après avoir été épuisée par les solvants volatils.

Dans ce but, la poudre a été agitée avec 500 cm³ d'eau pendant quelques minutes ; après une macération de 24 heures, on a obtenu par filtration, 500 cm³ de liqueur jaune, précipitant à peine par le chromate de potassium en milieu acétique. La liqueur distillée en consistance de sirop épais, a été additionnée de 250 cm³ d'alcool à 83° ; après 24 heures de contact et filtration, la liqueur alcoolique a été distillée à fond et le résidu repris par l'eau de façon à avoir une solution d'un volume de 70 cm³ représentant à peu près son poids de feuilles fraîches. Cette solution a été utilisée pour pratiquer un essai biochimique dont les résultats consignés ci-dessous, se rapportent à 100 g. de feuilles.

Rotation initiale (l = 2).....	— 20'
— après action de l'invertine.....	— 44'
— après action de l'émulsine.....	— 20'
Matières réductrices initiales, en glucose (pour 100 cm ³)..	0 g.,032
— — après action de l'invertine.....	0 g.,294 I = 655
— — après action de l'émulsine.....	0 g.,588 I = 735

De l'action de l'émulsine, on déduit par le changement de rotation vers la droite, que 100 cm³ de la liqueur contenaient $0,4 \times 0,5 = 0,20$ g. d'arbutoside.

Si on établit le bilan des produits extraits et calculés pour 100 g. de feuilles, on arrive à : $0,64 + 0,30 + 0,20 = 1$ g.,14, ce qui représente environ 50 p. 100 du chiffre donné par l'étude biochimique.

II. — Récolte du 17 mai 1934.

Les résultats obtenus dans l'essai précédent ne nous satisfaisant pas, il nous a semblé intéressant d'effectuer un nouvel essai sur des feuilles récoltées à une époque différente ; ces feuilles pesaient fraîches 705 g.

Il a été utilisé pour la stabilisation et les épuisements, 7 litres d'alcool à 80°. On a obtenu finalement par distillation des colatures, 630 cm³ d'une liqueur marron foncé.

Des essais ont montré qu'il fallait 0 cm³,5 d'extrait de Saturne pour déféquer 2 cm³ de liqueur extractive.

ESSAI BIOCHIMIQUE. — Une partie de la liqueur extractive a été diluée avec de l'eau de façon à obtenir une solution,

dont 100 cm³ représentaient 100 g. de feuilles fraîches. Sur ce nouveau liquide, on a effectué une étude biochimique dont les résultats exposés ici, sont rapportés à 100 cm³ de la dilution, soit à 100 g. de feuilles fraîches.

Rotation initiale (l = 2).....	— 2°37'
— après action de l'invertine.....	— 3°13'
— après action de l'émulsine (8 jours).....	- 0°3'
Matières réductrices initiales, en glucose (pour 100 cm ³)..	0 g.,296
— — après action de l'invertine.....	0 g.,671 I = 625
— — après action de l'émulsine.....	2 g.,545 I = 614

Nous n'examinons pas ici les résultats d'une façon détaillée, les commentaires nécessaires ayant été exposés au sujet de l'essai biochimique sur les feuilles de Poirier récoltées en septembre 1932 (1) ; mais nous déduisons du changement de rotation à droite sous l'influence (maintenue 8 jours) de l'émulsine, que 100 g. de feuilles fraîches de Poirier, contenaient au moins, dans le cas envisagé, 1 g.,583 d'arbutoside.

OBTENTION D'UNE POUDRE DÉFÉQUÉE. — On a utilisé 125 cm³ de solution extractive représentant sensiblement 140 grammes ($\frac{705 \times 125}{630} = 139,8$) de feuilles fraîches de Poirier.

On a mélangé dans l'ordre suivant, en prenant les précautions habituelles :

Liqueur extractive	125 cm ³
Extrait de Saturne $\frac{125 \times 0,5}{2} = 31,25$	31 cm ³ ,25
Sulfate de sodium effleuri	100 g.
Carbonate de calcium	20 g.

Après exposition à l'air jusqu'à poids constant (8 jours), on a obtenu 150 g. de poudre de couleur jaune, représentant 140 g., ou 0,9 fois son poids de feuilles fraîches de Poirier. Cette poudre a été mise en sac de papier.

TRAITEMENT DE LA POUDRE DÉFÉQUÉE. — Deux années après sa mise en sac, la totalité de la poudre déféquée a été traitée à trois reprises par 1000 cm³ d'ester acétique chaque fois, à l'ébullition pendant 45 minutes. Chaque reprise concentrée jusqu'à trouble net a laissé déposer un produit blanc. Une quatrième reprise, effectuée dans les mêmes conditions, n'a conduit à aucun résultat.

Les produits déposés dans les trois premières reprises con-

(1) Voir p. 20.

centrées ont été recueillis ; après dessiccation à l'air libre, ils pesaient en totalité 1 g.,415 ; la couleur de ce produit était blanc jaunâtre. Ce corps a été purifié en le traitant par 100 cm³ d'ester acétique contenant 0 g.,20 d'eau ; après vingt minutes d'ébullition, une partie du corps étant restée insolubilisée, on a ajouté 0 g.,20 de noir animal, et filtré après quelques minutes d'une nouvelle ébullition ; la liqueur filtrée, incolore, a cristallisé immédiatement. Après un jour, on a recueilli le produit, et on l'a lavé avec 10 cm³ d'ester acétique, puis avec 15 cm³ d'éther sulfurique. Après exposition à l'air pendant quelques jours, on a obtenu 0 g.,720 d'un produit blanc bien cristallisé, dont le pouvoir rotatoire déterminé en solution aqueuse est :

$$[\alpha]_D = -60^{\circ}2 \quad (p = 0 \text{ g.,}094 ; V = 10 \text{ cm}^3 ; l = 2 ; \alpha = -1^{\circ}8').$$

Ce pouvoir rotatoire est très voisin de $[\alpha]_D = -59^{\circ},53$ donné par M. HÉRISSEY (1).

Dans cet essai on a donc obtenu, en rapportant les nombres à 100 g. de feuilles fraîches de Poirier : $\frac{0,72 \times 100}{140} = 0 \text{ g.,}51$ d'arbutoside pur et $\frac{1,415 \times 100}{140} = 1 \text{ g.,}01$ d'hétéroside brut ; en ce qui concerne ce dernier, le nombre trouvé expérimentalement, comparé au nombre calculé, montre que l'extraction a été faite avec un rendement de $\frac{1,01 \times 100}{1,583} = 63 \text{ p. } 100$.

REPRISE DE LA POUDRE DÉFÉQUÉE PAR L'EAU. — La poudre venant d'être traitée en vue de l'extraction de l'arbutoside, a été mise à macérer avec 500 cm³ d'eau pendant 24 heures. Après filtration et essorage, on a obtenu 500 cm³ de liqueur légèrement jaune, qui traités ainsi qu'il a été procédé dans l'essai portant sur la récolte de septembre 1932 (2), ont donné finalement 140 cm³ de liquide aqueux correspondant sensiblement à 140 g. de feuilles fraîches de Poirier. Sur cette solution on a pratiqué un essai biochimique dont les résultats sont rapportés à 100 cm³ de liquide.

Rotation initiale (l = 2).....	— 20'
— après action de l'invertine.....	— 44'
— après action de l'émulsine.....	— 36'

Matières réductrices initiales, en glucose (pour 100 cm ³)..	0 g.,010	
— — après action de l'invertine.....	0 g.,236	I = 565
— — après action de l'émulsine.....	0 g.,386	I = 1127

(1) *Loc. cit.*, p. 24.

(2) Voir page 24.

Il ressort de l'examen de ces résultats que la solution aqueuse étudiée ne contenait qu'une quantité minime d'hétéroside, et que par conséquent, l'arbutoside a été extrait à peu près intégralement de la poudre déféquée lors des traitements de cette dernière par l'ester acétique.

CONCLUSIONS. — Les recherches effectuées sur les feuilles de Poirier ont donc abouti aux résultats suivants :

Il a été possible, par l'emploi d'une poudre déféquée plombique, d'obtenir 0 g.,30 d'arbutoside pur à partir de 100 g. de feuilles fraîches de Poirier récoltées en septembre 1932, avec un rendement de 12 p. 100, si on considère la quantité calculée à partir des résultats numériques fournis par les essais biochimiques.

Un autre essai pratiqué sur des feuilles récoltées en mai 1934 a fourni 0 g.,51 d'arbutoside pur pour 100 g. de feuilles fraîches, avec un rendement de 32 p. 100, si on se reporte aux résultats donnés par l'étude biochimique.

Il semble que les différences observées dans les deux opérations précédentes, entre les taux d'extraction, tiennent à l'emploi dans le deuxième essai, d'un volume plus considérable de solvant au cours des traitements de la poudre déféquée.

CHAPITRE IV.

Essais sur les racines de Primevère, *Primula officinalis* Jacq.

En 1906, A. GORIS et J. DUCHER (1), ont montré que l'essence ou camphre des *Primula* résultait de l'action d'un ferment soluble sur des principes de nature hétérosidique.

En 1912, A. GORIS, M. MASCRÉ et Ch. VISCHNIAC (2) extraient les hétérosides générateurs de l'essence de Primevère, — le *primevéroside* et le *primulavéroside*, — et en établissant la constitution. Au cours de ce travail, ils furent amenés à la découverte d'un sucre nouveau, le *primevérose*. Le primulavéroside dont l'existence n'avait pu être démontrée qu'indirectement par les produits de dédoublement, n'avait pas été obtenu à l'état pur. C'est en 1936 que A. GORIS et H. CANAL (3) l'ont isolé du *Primula acaulis* Jacq., où il se trouve à peu près seul à côté d'une très petite quantité d'un hétéroside, se dédoublant en donnant la 2.oxy-5.méthoxyacétophénone.

Nous allons exposer rapidement les méthodes d'extraction des glucosides : qu'il s'agisse du mélange primevéroside et primulavéroside, ou du primulavéroside seul, les difficultés sont nombreuses.

Pour obtenir le mélange primevérine et primulavérine (primevéroside et primulavéroside), A. GORIS, M. MASCRÉ et Ch. VISCHNIAC indiquent quatre modes opératoires.

Le premier est basé sur le traitement des racines par l'alcool bouillant. Cette technique ne leur a pas donné de bons résultats, le *volémitol* (volémite) et le *saponoside* (primuline ou acide primulique) n'ayant pas été éliminés.

Les trois autres reposent sur la stabilisation des racines par

(1) A. GORIS et J. DUCHER. — Sur le mode de production de l'essence dans les racines du *Primula officinalis* Jacq. ; *Bull. Sc. Pharm.*, 1906, **13**, 536.

(2) A. GORIS, M. MASCRÉ et Ch. VISCHNIAC. — Glucosides et essences de primevère ; *Bull. Sc. Pharm.*, 1912, **19**, 577 et 1912, **19**, 648.

(3) A. GORIS et H. CANAL. — Hétérosides et essences de Primevères ; *Bull. Soc. Chim. biol.*, 1936, **18**, 1405.

la vapeur d'alcool, la dessiccation et la pulvérisation de ces racines. Dans un cas, la poudre stabilisée de racines est traitée par l'alcool fort, afin de préparer un extrait alcoolique que l'on épuise directement par l'ester acétique, cet épuisement conduit à des résultats peu satisfaisants. Si l'extrait alcoolique est insuffisamment concentré, au cours du traitement par l'ester acétique, l'extrait se sépare en formant une couche plus dense dont le contact avec le solvant est insuffisant. Si l'extrait, au contraire, est trop concentré, il ne tarde pas à s'agglomérer en une masse solide difficile à pénétrer.

Dans un autre cas, la poudre stabilisée est traitée directement par l'ester acétique. Ce procédé, d'après les auteurs, est préférable, mais il exige l'emploi d'une assez grande quantité de solvant.

Dans le dernier cas, la poudre stabilisée est traitée par l'acétone ; la solution acétonique, évaporée, donne un extrait qu'on lave avec de l'éther sulfurique et reprend par l'ester acétique additionné d'alcool. Par ce procédé, le meilleur des quatre, les auteurs ont obtenu en moyenne *un gramme* de mélange brut d'hétérosides pour 1.000 g. de racines fraîches.

M. BRIDEL (1), en vue de recherches sur le primevèrose, a employé, pour préparer le mélange hétérosidique, la technique suivante : On traite les racines par l'alcool et on distille ce dernier. On laisse reposer le résidu aqueux afin d'éliminer une grande partie du saponoside ; après filtration, on ajoute de l'alcool, on laisse déposer et décante ; on distille, on additionne alors le résidu aqueux d'extrait de Saturne, on essore et on élimine l'excès de plomb par l'hydrogène sulfuré ; on filtre et on évapore sans dépasser 50°. On reprend l'extrait résiduel par de l'ester acétique renfermant 5 cm³ d'alcool à 95° pour 100 cm³. Par concentration, on obtient, d'après l'auteur, 1 g., 10 de mélange hétérosidique pour 1.000 g. de racines fraîches.

Dans leur dernière publication, A. GORIS et H. CANAL (2) sont partis d'un extrait alcoolique, dont le traitement direct par l'ester acétique ou par l'alcool conduisait à des résultats négatifs. Finalement, ces auteurs ont commencé par éliminer les saponosides de l'extrait ; pour ce faire ils ont évité l'emploi de l'acétate neutre de plomb et du sous-acétate de plomb qui, après traitement par l'hydrogène sulfuré, rendent les solutions

. (1) M. BRIDEL. — Le primevèrose, les primevérosides et la primevérosidase ; *Bull. Soc. Chim. biol.*, 1925, **7**, 925.

(2) *Loc. cit.*, page 29.

fortement acides et risquent de favoriser le dédoublement des hétérosides fragiles ; ils ont employé l'hydrate de plomb préparé au moment du besoin : on sépare le précipité par centrifugation, et on traite la liqueur par l'hydrogène sulfuré. On concentre la liqueur privée de plomb et on reprend le résidu par l'alcool, par cristallisation fractionnée on élimine la volémité ; par distillation de la liqueur alcoolique on obtient enfin un extrait que l'on reprend par l'ester acétique, solvant qui enlève d'ailleurs très difficilement l'hétéroside.

On voit par ce qui précède, que l'extraction des hétérosides des *Primula* s'avère comme étant une opération assez pénible, sinon très difficile.

J'en arrive à mes recherches personnelles sur ce sujet. J'ai opéré sur 983 g. de racines fraîches de Primevère officinale, récoltées à Saulieu (Côte-d'Or) en avril 1932. Il a été employé 6.000 cm³ d'alcool à 95° pour préparer un extrait ferme pesant 114 g.. Une légère difficulté surgit lors de la concentration des liqueurs, car, une fois l'alcool éliminé, la liqueur aqueuse restante mousse fortement. L'extrait a été dissous dans de l'eau de façon à obtenir 570 cm³ de liqueur (114 × 5), dont 2 cm³ étaient déféqués complètement par un cm³ d'extrait de Saturne.

OBTENTION D'UNE POUDRE DÉFÉQUÉE. — On a utilisé 568 cm³ de liqueur extractive représentant 980 g. $\left(\frac{983 \times 568}{570}\right)$ de racines fraîches de Primevère. Dans un mortier, on a mélangé dans l'ordre suivant :

Solution extractive	568 cm ³
Extrait de Saturne $\frac{568 \times 1}{2} = 284$	284 cm ³
Sulfate de sodium effleuri	568 g.
Carbonate de calcium	142 g.

Par exposition à l'air jusqu'à poids constant, on a obtenu 956 g. de poudre marron clair représentant sensiblement son poids de racines. On a conservé la poudre en sac de papier.

Traitement de la poudre déféquée.

ESSAI I. — Une année après la préparation de la poudre, on a prélevé 300 g. de poudre déféquée représentant 307 g. $\left(\frac{980 \times 300}{956}\right)$ de racines.

Ces 300 g. de poudre ont été traités à deux reprises par

1.000 cm³ d'ester acétique chaque fois, à l'ébullition pendant 30 minutes ; après refroidissement on a filtré ; les liqueurs estéro-acétiques, jaunâtres, ont été réunies et distillées jusqu'à obtention d'un trouble net ; on a transvasé à chaud dans un flacon, des flocons se sont déposés, et après 24 heures le produit déposé n'était pas cristallisé. Après de nombreux tâtonnements, la cristallisation a pu être déterminée par addition d'eau, dans les conditions précises suivantes, toujours facilement reproductibles : à la liqueur concentrée jusqu'à trouble net et refroidie, on a ajouté de l'eau goutte à goutte en agitant énergiquement ; à un moment donné, la liqueur s'éclaircit et une petite quantité d'un produit poisseux de couleur marron se dépose, une nouvelle goutte d'eau amène un trouble, l'addition ménagée d'eau continuant, la liqueur prend une consistance de gelée ; si à ce moment on examine le produit au microscope, on aperçoit un début de cristallisation ; on ajoute alors encore une goutte d'eau et on abandonne. Le lendemain, la cristallisation est complète.

On a effectué ainsi 15 reprises de la poudre, chacune avec 1.000 cm³ d'ester acétique. Par des traitements identiques à celui venant d'être exposé, on a obtenu globalement 1 g.,114 de produit blanc, d'apparence soyeuse, souillé par une petite quantité de matière jaunâtre.

La poudre traitée par l'ester acétique a été soumise encore à 5 reprises, chaque fois avec 1.000 cm³ d'ester acétique contenant 10 cm³ p. 100 cm³ d'alcool à 92° ; en opérant comme précédemment, on a recueilli 0 g.,25 d'un produit blanc, soyeux.

ESSAI II. — On a opéré sur 550 g. de poudre déféquée représentant 564 g. $\left(\frac{980 \times 550}{956} \right)$ de racines fraîches. On a traité la poudre par 16.000 cm³ d'ester acétique utilisés en 9 fois ; en suivant le mode opératoire décrit précédemment, on a obtenu globalement 1 g.,619 de produit blanc soyeux.

De même onze reprises de la poudre effectuées avec, chaque fois, 1.000 cm³ d'ester acétique contenant 10 cm³ p. 100 cm³ d'alcool à 92°, ont donné encore 0 g.,90 de produit.

Dans ces deux expériences, on a donc extrait en totalité 3 g.,883 (1,114 + 0,25 + 1,619 + 0,90) de mélange hétérosidique brut, à partir de 871 g. de racines fraîches, soit 4 g.,458 pour 1.000 g. de racines fraîches.

PURIFICATION. — On a traité les 3 g.,883 de mélange hétérosidique par 100 cm³ d'ester acétique saturé d'eau contenant 5 cm³ pour 100 cm³ d'alcool à 95°, à l'ébullition et en présence de noir animal. Après 15 minutes, la solution n'étant pas complète, on a filtré ; la liqueur incolore a cristallisé après quelques minutes. Le lendemain, on a recueilli le produit et on l'a lavé avec 15 cm³ d'ester acétique et 15 cm³ d'éther sulfurique.

Avec la liqueur mère complétée à 100 cm³ avec du solvant neuf, on a traité à nouveau, à l'ébullition, le produit resté insolubilisé dans l'opération précédente, on a filtré et obtenu un produit cristallisé.

On a répété l'opération jusqu'à ce que la liqueur ne laisse plus déposer de produit cristallisé.

Finalement, on a concentré la liqueur mère jusqu'à trouble léger ; après filtration, on l'a abandonnée à la cristallisation.

En définitive, on a obtenu 2 g.,740 de produit blanc, d'apparence soyeuse, dont le pouvoir rotatoire déterminé en solution aqueuse a été trouvé :

$$[\alpha]_D = -66'' \quad (p=0\text{g.},116 ; V=10\text{ cm}^3 ; l=2 ; \alpha=-1^\circ 32')$$

Valeur un peu plus élevée que celle déduite des données de l'expérience instituée par A. GORIS, M. MASCRÉ et Ch. VISCHNIAC (1) en vue d'obtenir le primevèrose ; ces auteurs avaient dissous 16 g. du mélange hétérosidique dans de l'eau, de façon à avoir 500 cm³ de solution ; celle-ci donnait au polarimètre $\alpha = -4^\circ$ ($l = 2$), d'où on déduit $[\alpha]_D = -62^\circ 5$. Le résultat que l'on a obtenu doit faire conclure à la présence dans notre produit, d'une quantité plus forte de primevéroside.

Le rendement par kilogramme de racines a été dans cet essai de 3 g.,145 de produit cristallisé.

Essai d'extraction du volémitol (volémite).

L'obtention de ce corps à partir des racines des *Primula* a été réalisée en 1902 par BOUGAULT et ALLARD (2). Il nous a semblé intéressant de tenter d'isoler le volémitol de la poudre déféquée traitée déjà par l'ester acétique et l'ester acétique additionné d'alcool.

100 g. de poudre déféquée ont été repris par 1.000 cm³ d'alcool à 90° à l'ébullition. Après filtration, on a évaporé

(1) *Loc. cit.*, page 29.

(2) BOUGAULT et ALLARD. — Sur la présence de la volémite chez quelques *Primulacées* ; *Journ. Pharm. et Chim.*, 1902, (6), **16**, 528.

20 cm³ de la liqueur dans une capsule tarée, on a obtenu un résidu pesant 0 g.,045. En rapportant à 1.000 cm³, il a donc été dissous 2 g.,25 (0,045 $\times$ 50) de matière extractive. Le résidu de la capsule dissous dans 5 cm³ d'eau, donnait avec le chromate de potassium un précipité insoluble dans l'acide acétique (plomb) ; donnait une faible coloration rouge bordeaux avec le perchlorure de fer officinal dilué (acétates) ; ne donnait aucun louche avec une solution de chlorure de baryum (absence de sulfates).

On a distillé la totalité de la liqueur alcoolique en consistance de sirop ; on a repris ce dernier par 50 cm³ d'alcool à 95°, à l'ébullition la solution a été complète. Après un jour, aucun produit ne s'étant déposé, on a amorcé avec du volémitol ; le jour suivant, un abondant dépôt s'était formé et l'amorce avait blanchi. Trois jours après, on a examiné le produit au microscope, il était constitué par des sphéro cristaux d'où rayonnaient de longues aiguilles. On a recueilli, lavé avec de l'alcool et de l'éther ; le produit parfaitement blanc pesait 0 g.,333.

On a pesé 0 g.,20 de corps qui a été dissous dans l'eau de façon à avoir 20 cm³ de solution, la dissolution n'était pas instantanée, et un louche blanchâtre a persisté pendant quelque temps. Une portion de la liqueur traitée par l'hydrogène sulfuré donnait une coloration brunâtre (présence de plomb). La solution donnait une déviation polarimétrique $\alpha = -23'$ ($l = 2$), d'où l'on a déduit un pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = -19^\circ,1$.

Em. BOURQUELOT (1) dans un travail sur le volémitol, donne les pouvoirs rotatoires du volémitol en solution aqueuse pure et en présence de borax.

Solution pure	$[\alpha]_D = +2^\circ$
En présence de borax.....	$[\alpha]_D = +22^\circ,1$

On a donc pris 10 cm³ de la liqueur qui a été examinée précédemment au polarimètre, on y a ajouté 0 g.,40 de borate de soude, le volume n'ayant pas varié sensiblement, on a filtré et examiné au polarimètre, la déviation lue était $\alpha = -11'$ ($l = 2$).

Le borax a donc amené un retour à droite de $12'$ ($23 - 11$) ou $0^\circ,20$.

Le corps extrait était donc un mélange de volémitol et d'un corps lévogyre.

(1) Em. BOURQUELOT. — Sur la volémitol, nouvelle matière sucrée ; *Journ. Pharm. et Chim.*, 1895, (6), **2**, 385.

Si on calcule la quantité de volémité correspondant à ce retour à droite, on trouve $p = 0 \text{ g.,09}$ $\left(0,2 = \frac{22 \times 2 \times p}{20}\right)$. Le corps lévogyre pèse 0 g.,11 ($0,20 - 0,09$).

La rotation donnée par 0 g.,09 de volémitol en solution pure est $\alpha = + 0^{\circ},018$ $\left(\frac{2 \times 2 \times 0,09}{20}\right)$.

D'autre part, le mélange donnant initialement $\alpha = -23'$ ou $-0^{\circ},383$, la déviation correspondant à celle du corps lévogyre est $0^{\circ},365$ ($0,383 - 0,018$) ce qui permet de calculer le pouvoir rotatoire du corps lévogyre $[\alpha]_D = -33^{\circ},2$ $\left(0,365 = \frac{[\alpha]_D \times 2 \times 0,11}{20}\right)$ (1).

La solution étudiée ne dégagait aucune odeur particulière hydrolysée par l'acide sulfurique dilué, à chaud.

CONCLUSIONS. — Nos recherches sur les racines de Primevère ont donc conduit aux résultats suivants :

Il a été possible, en employant une poudre déféquée au sous acétate de plomb, d'obtenir un mélange hétérosidique cristallisé de pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = -66^{\circ}$, avec un rendement intéressant de 3 g.,145 pour 1.000 de racines fraîches ; il a été seulement nécessaire d'utiliser de grandes quantités de solvant, d'ailleurs très facilement éliminable et récupérable par distillation, puisqu'il s'agit d'ester acétique.

L'essai de traitement par l'alcool de la poudre déféquée, privée d'hétéroside, en vue d'obtenir le volémitol a conduit à l'extraction d'un mélange contenant $45 \text{ p. } 100$ de volémitol, les 55 autres pour 100 étant un corps lévogyre, ne semblant pas être de nature hétérosidique, et de pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = -33^{\circ},2$ environ.

Le rendement en ce mélange a été sensiblement de 0 g.,333 pour 100 de racines fraîches.

(1) Etant donné les faibles rotations observées, cette valeur ne doit être considérée que comme approximative.

CHAPITRE V.

Essais sur l'If, *Taxus baccata* L.

La toxicité de l'If a attiré depuis longtemps l'attention des observateurs ; la méthode de STAS ayant été appliquée à certaines parties de cette plante, une base végétale, — la *taxine*, — en fut retirée.

Ch. LEFEBVRE, appliquant la méthode biochimique aux organes verts du *Taxus baccata*, a été amené à l'isolement, à partir des ramilles, d'un hétéroside nouveau, la *taxicatine* (*taxicatoside*) (1), et à l'extraction du *raffinose*, en collaboration avec M. HÉRISSEY (2).

Ch. LEFEBVRE a obtenu la *taxicatine* en s'inspirant de la méthode imaginée par Ch. TANRET pour l'obtention de la *picéine* (*picéoside*) à partir des rameaux verts du Sapin épicéa (3) :

Un extrait mou, aqueux, préparé à partir des rameaux frais de *Taxus baccata* est épuisé par l'ester acétique à l'ébullition. Les liqueurs estéro acétiques sont distillées de façon à obtenir un résidu sirupeux, qui est purifié par plusieurs traitements à l'alcool. L'extrait est dissous dans l'eau et traité par du sous acétate de plomb liquide en excès ; la liqueur séparée par filtration est additionnée d'ammoniaque, ce qui amène la formation d'un précipité entraînant le *taxicatoside*. Le complexe *glucidoplombique* est décomposé par l'acide sulfurique dilué au dixième ; la liqueur neutralisée est distillée en consistance d'extrait, qui est repris par l'ester acétique à l'ébullition ; les liqueurs estéro acétiques sont distillées, et

(1) Ch. LEFEBVRE. — La « *taxicatine* », glucoside nouveau retiré du *Taxus baccata* L. ; *C. R. Soc. Biol.*, 1906, **58**, 513.

Ch. LEFEBVRE. — Sur la *taxicatine*, glucoside nouveau retiré du *Taxus baccata* L. ; *Journ. Pharm. et Chim.*, 1907, (6), **26**, 241.

(2) H. HÉRISSEY et Ch. LEFEBVRE. — Sur la présence du *raffinose* dans le « *Taxus baccata* L. » ; *Journ. Pharm. et Chim.*, 1907, (6), **26**, 56.

(3) Ch. TANRET. — Sur la *picéine*, glucoside des feuilles du sapin épicéa (*pinus picea*) ; *Bull. Soc. Chim.*, 1894, (3), **11**, 944.

l'extrait obtenu est purifié par des traitements à l'alcool ; finalement, l'extrait est amené à la consistance d'extrait mou qui est abandonné à la cristallisation spontanée. Les cristaux sont délayés dans un peu d'alcool à 95°, essorés et lavés à l'éther sulfurique. Les cristaux sont alors recristallisés dans l'alcool à 95°. Puis ils sont triturés à trois reprises avec de l'éther. Ces différents traitements donnent ce que Ch. LEFEBVRE appelle la taxicatine brute.

La taxicatine brute est purifiée, d'après cet auteur, en la faisant recristalliser trois fois dans l'alcool à 95°, et une fois dans l'eau bouillante.

Il ressort de cet exposé que l'extraction du taxicatoside est une opération comportant des traitements nombreux et assez longs.

PROPRIÉTÉS DU TAXICATOSIDE. — Cristallisé dans l'alcool à 95°, il est anhydre. Cristallisé dans l'eau, il perd en moyenne 10,60 p. 100 d'eau à 115°-120°.

Hydraté, il fond au bloc de Maquenne à 164° - 165° ; anhydre, il fond à 170° - 171°.

Le taxicatoside se dissout dans 59 parties d'eau à la température de + 20° ; il est assez soluble dans l'alcool ordinaire (pour la purification du taxicatoside brut, Ch. LEFEBVRE utilise 15 volumes d'alcool à 95° bouillant, et 10 volumes d'eau bouillante), il est assez soluble dans l'ester acétique.

Le pouvoir rotatoire du taxicatoside déterminé en solution aqueuse est $[\alpha]_D = -72^{\circ},9$.

Le taxicatoside traité par une goutte d'acide azotique nitreux développe aussitôt une belle coloration bleu de Prusse. Dans les mêmes conditions, l'*aglycone* donne une coloration franchement violette. Le perchlorure de fer ne donne aucune coloration avec l'hétéroside.

Les expériences que nous allons exposer font l'objet de plusieurs séries de recherches, correspondant à des récoltes faites à des époques différentes.

1^{re} série d'essais sur l'If.

Les rameaux feuillus ont été récoltés à Saulieu (Côte d'Or), le 10 avril 1932 ; de ces rameaux pesant 488 g., on a séparé 244 g. de feuilles dont la stabilisation et les épuisements ont été effectués avec 4.000 cm³ d'alcool à 87° ; on a obtenu fina-

lement 232 cm³ de liqueur aqueuse extractive dont 1 cm³ était complètement déféqué par 0 cm³,5 d'extrait de Saturne.

OBTENTION D'UNE POUDRE DÉFÉQUÉE. — On a opéré sur 230 cm³ de liqueur extractive représentant 241 g. $\left(\frac{244 \times 230}{232}\right)$ de feuilles fraîches.

On a mélangé dans l'ordre suivant en prenant les précautions précédemment indiquées :

Solution extractive	230 cm ³
Extrait de Saturne $230 \times 0,5 = 115$	115 cm ³
Sulfate de sodium effleuri	230 g.
Carbonate de calcium $\frac{230}{4} = 57,5$	57 g., ⁵

On a obtenu par exposition à l'air et dessiccation jusqu'à poids constant, 363 g. de poudre couleur fauve clair, représentant 241 g., ou 0,66 fois $\left(\frac{241}{363}\right)$ son poids de feuilles.

TRAITEMENT DE LA POUDRE DÉFÉQUÉE. — Cette poudre a été traitée tout d'abord par 1.200 cm³ d'ester acétique à l'ébullition, pendant 30 minutes. Après avoir abandonné au refroidissement pendant douze heures on a filtré et obtenu 800 cm³ de liquide verdâtre, faiblement lévogyre $\alpha = -2'$ ($l = 2$). La liqueur distillée jusqu'à 50 cm³ environ et transvasée dans un flacon a laissé déposer des flocons ; après quelques heures, on a ajouté au contenu du flacon de l'eau goutte à goutte, en agitant fortement après chaque addition ; à un moment donné, un produit poisseux a adhéré au fond du récipient ; arrivé à ce stade, on a transvasé le liquide dans un flacon propre, puis on a frotté la paroi du flacon avec un agitateur, sur une petite surface ; après quelques minutes l'endroit frotté avait blanchi et des flocons s'étaient déposés. Le lendemain, l'amorce se détachait par agitation et une assez grande quantité de produit blanc s'était formée ; le tout, examiné au microscope, était nettement cristallisé.

Une deuxième reprise de la poudre déféquée a été effectuée avec 1.000 cm³ d'ester acétique ; on a filtré après refroidissement et concentré à trouble net. On a traité comme précédemment la liqueur concentrée et on a obtenu un produit nettement cristallisé.

Une troisième reprise de la poudre déféquée n'a conduit à aucun résultat.

Les produits provenant des deux premières reprises ont été recueillis, lavés avec de l'ester acétique et de l'éther sulfurique ; on a récolté ainsi 0 g.,50 de taxicatoside *brut*, à peine teinté, dont une parcelle additionnée d'une goutte d'acide azotique nitreux développait aussitôt une belle coloration bleu de Prusse.

TRAITEMENT DE LA POUDRE DÉFÉQUÉE PAR L'ALCOOL. — La poudre déjà traitée dans le but d'obtenir le taxicatoside a été reprise par 1.000 cm³ d'alcool à 95° à l'ébullition ; par filtration, il a été obtenu 800 cm³ de liqueur jaune dextrogyre $\alpha = + 7'$ ($l = 0,5$).

Une portion étendue d'eau donnait un louche net par addition d'une solution de chromate de potassium en milieu acétique (présence de plomb). La colature distillée a fourni un sirop de couleur marron, qui a été repris par 30 cm³ d'alcool à 95° à l'ébullition, la solution a été complète ; la liqueur alcoolique amorcée, soit avec du saccharose, soit avec du raffinose, n'a donné lieu à aucune cristallisation.

Les premières recherches montrent, que par l'emploi d'une poudre déféquée plombique et le mode d'extraction indiqué, il a été possible d'isoler 0 g.,50 de taxicatoside brut, et cela, à partir de 241 g. de feuilles ; le rendement rapporté à 1.000 g. est de 2 g.,074 $\left(\frac{0,5 \times 1.000}{241} \right)$.

A partir de la même poudre, et en la traitant par l'alcool, nous n'avons pu obtenir d'*holosides*.

2° série d'essais sur l'If.

Les rameaux feuillus récoltés le 31 mars 1935, au Boulay Morin (Eure), nous ont été procurés par M. HÉRISSEY ; ils pesaient 2.365 g. Il a été utilisé, pour la stabilisation et les épuisements, 13.000 cm³ d'eau ; la décoction de couleur marron clair, trouble, impossible à filtrer sur papier, a fourni par distillation 500 cm³ de sirop marron foncé ; celui-ci a été étendu à 2.000 cm³ avec de l'alcool à 80° ; cette opération a amené la précipitation d'un produit grisâtre ; après une macération de 48 heures, la liqueur a été décantée et le dépôt visqueux a été additionné à nouveau de 1.000 cm³ d'alcool à 80° ; après agitation, le tout a été maintenu en contact pendant 24 heures. Finalement tous les liquides alcooliques ont

été distillés et il a été obtenu 432 cm³ de liqueur aqueuse marron brun, représentant 2.365 g. ou 5,4 fois $\left(\frac{2.365}{432}\right)$ le nombre représentant son volume, exprimé en grammes de ramilles.

1 cm³ de la liqueur extractive nécessitait l'emploi de 1 cm³,2 d'extrait de Saturne pour être déféqué complètement.

OBTENTION D'UNE POUDRE DÉFÉQUÉE. — On a opéré sur 430 cm³ de liqueur extractive correspondant à 2.354 g. de ramilles $\left(\frac{2.365 \times 430}{432}\right)$. 516 cm³ de sous-acétate de plomb liquide (430 $\times$ 1,2) étaient donc nécessaires pour déféquer les 430 cm³ de solution extractive.

Avant d'entreprendre la préparation de la poudre, on a concentré les 430 cm³ de solution à 270 cm³, représentant 8,7 fois $\left(\frac{2.354}{270}\right)$ le nombre représentant le volume, exprimé en grammes de matière végétale.

On a additionné la liqueur concentrée de la quantité prévue de sous acétate de plomb liquide, la masse a pris une teinte jaune d'or ; on a ajouté ensuite au mélange 350 g. de sulfate de sodium effleuri et 20 g. de carbonate de calcium. Le lendemain, la consistance de la masse n'ayant pas changé, on lui a incorporé, à nouveau, 150 g. de sulfate de sodium effleuri et 50 g. de carbonate de calcium ; dans un espace de temps de trois semaines (durant lequel on a ajouté encore du sulfate de sodium et du carbonate de calcium), la masse a pris une consistance pilulaire ; on a employé en totalité, depuis le début de la préparation, 750 g. de sulfate de sodium et 90 g. de carbonate de calcium. La division de la masse pilulaire en petits morceaux et une mise à l'étuve, n'ont amené qu'un faible changement dans la texture. A ce moment, la totalité du produit, constituée par de petits grains, pesaient 1.276 g. ; tous les essais de pulvérisation et de passage au hachoir ont conduit à des résultats peu satisfaisants, le produit se ramollissant au cours de ces opérations.

Supposant que les difficultés observées au cours de cette dessiccation étaient dues à la présence de matières résineuses, on a incorporé 4 g. p. 100 de magnésie calcinée à une partie du produit ramollie par l'eau ; cette addition de magnésie devant amener le durcissement des matières présumées et permettre ainsi la pulvérisation de la masse. En fait, ce trai-

tement a permis d'obtenir une poudre épuisable par les solvants.

Toutes les tentatives de traitement de la masse primitive non additionnée de magnésie, tant par l'ester acétique et en suivant la technique suivie dans la première série de recherches, que par l'acétone pure ou additionnée de 5 cm³ p. 100 100 cm³ d'eau (mélange dans lequel passait une quantité notable de plomb) ont conduit à des résultats négatifs.

La masse additionnée de magnésie, traitée par l'ester acétique, n'a fourni que de faibles quantités de taxicatoside.

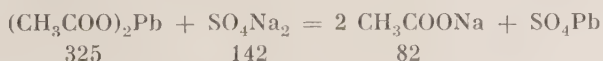
Essai d'extraction des sucres.

Une partie de la poudre déféquée, déjà épuisée en vue d'extraire le taxicatoside, a été traitée par l'alcool afin de tenter l'extraction du saccharose et éventuellement celle du raffinose. Si l'alcool éliminait la majeure partie du sulfate de sodium, il se dissolvait par contre une grande quantité d'acétate de plomb. On a vu d'ailleurs, dans la première série de recherches sur l'If, que l'essai d'obtention des holosides, directement à partir de la reprise alcoolique, n'avait donné lieu à aucun résultat.

En présence de ces résultats négatifs, il nous a semblé intéressant d'examiner d'un peu plus près le problème de l'extraction des hétérosides et des holosides, à partir de la même poudre, afin de permettre la meilleure utilisation possible de la poudre déféquée. En ce qui concerne les holosides, les succès proviennent à peu près certainement de la présence de sels minéraux dans les reprises alcooliques.

Examinons le cas présent : la préparation de la poudre a exigé l'emploi de 516 cm³ de sous acétate de plomb liquide dont la densité est $d = 1,32$; ces 516 cm³ pèsent 681 g. ($516 \times 1,32 = 681,1$) et contiennent d'après le Codex 1908 (nous ne tenons pas compte de la litharge entrant dans la composition du réactif), $204 \text{ g.,}3 \left(\frac{300 \times 681}{1.000} \right)$ d'acétate de plomb à 3 H₂O ($\text{CH}_3\text{COO}_2\text{Pb}, 3 \text{ H}_2\text{O} = 379$) correspondant à 175 g.,1 d'acétate neutre de plomb anhydre.

En admettant que ces 175 g.,1 réagissent sur le sulfate de sodium, nous avons, d'après l'équation :



la formation de 88 g.,3 d'acétate de sodium, 76 g.,5 de sulfate de sodium effleuri entrent en réaction et en rapportant ces résultats à 100 cm³ d'extrait de Saturne, nous trouvons : acétate de sodium, 17 g.,1 ; sulfate de sodium, 14 g.,8. Il est bien évident que cela ne se passe pas aussi simplement : une partie de l'acétate neutre de plomb participe à la défécation et l'acide acétique libéré réagit sur le carbonate de calcium ; l'acétate de calcium entre en réaction avec le sulfate de sodium, en partie ou en totalité. D'autre part, une partie du sulfate de plomb est solubilisée par l'acétate de sodium ; ce phénomène a été étudié par DEBBITS (1).

Le problème est donc complexe et le calcul exposé ne donne qu'une idée approximative sur la quantité d'acétate de sodium formé.

En définitive, il faut retenir que la reprise alcoolique ou aqueuse d'une poudre déféquée contient de l'acétate de sodium, de l'acétate de calcium et de l'acétate de plomb, corps dont le bilan s'avère relativement élevé.

A. — Essais sur l'élimination des acétates.

Ces considérations étant exposées, on a tenté l'élimination des acétates en faisant appel aux données suivantes : le sulfate de cuivre est insoluble dans l'alcool ; l'acétate de cuivre est peu soluble dans l'alcool à froid ; le sulfate de sodium est insoluble dans l'alcool.

Dans l'exposé faisant l'objet des lignes qui suivent, l'acétate à éliminer est l'acétate de sodium.

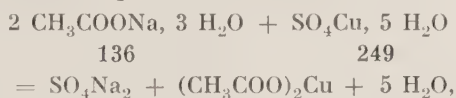
Si, à une solution aqueuse d'acétate de sodium, on ajoute une quantité suffisante d'une solution aqueuse de sulfate de cuivre, on a alors en présence des ions SO_4^{--} , CH_3COO^- , Na^+ , Cu^{++} . Objectivement, étant en solution aqueuse suffisamment diluée, on n'observe qu'un changement de coloration, si on compare la teinte vert bleuâtre du mélange à la teinte bleue de la solution de sulfate de cuivre utilisée. Additionne-t-on d'alcool à 95° la solution contenant l'acétate de sodium et le sulfate de cuivre, une précipitation a lieu, les corps précipités devant être ceux formés par ordre d'affinité, c'est-à-dire le sulfate de sodium et l'acétate de cuivre (on ne tient pas compte du sulfate de cuivre pouvant être précipité, si ce dernier se trouve en léger excès). La précipitation est d'autant

(1) *Loc. cit.*, page 11.

plus complète que le titre alcoolique du liquide hydroalcoolique final est plus élevé ; en définitive, l'élimination de l'acétate est limitée par la solubilité de l'acétate de cuivre dans l'alcool à un titre donné.

Nous allons exposer maintenant quelques faits expérimentaux qui corroborent les considérations venant d'être envisagées. Dans toutes les expériences décrites, nous avons opéré sur l'acétate de sodium, car il est évident qu'en ce qui concerne l'acétate de calcium et l'acétate de plomb, la formation d'acétate de cuivre ne fait aucun doute.

Si on considère l'équation suivante :



on voit que les sels indiqués sont les sels officinaux ; d'autre part, on arrive à cette conclusion que 0 g.,457 de sulfate de cuivre officinal correspond à 0 g.,500 d'acétate de sodium officinal ; pratiquement, on prendra poids égaux.

On a préparé les solutions aqueuses suivantes (les pesées ont été faites au trébuchet) :

a) Solution de sulfate de cuivre officinal à 5 g. p. 20 cm³.

b) Solution d'acétate de sodium officinal à 5 g. p. 20 cm³.
2 cm³ de chacune de ces solutions représentent 0 g.,50 de sel officinal.

c) Solution de saccharose obtenue en diluant 12 cm³ de sirop de sucre officinal à 20 cm³. 1 cm³ de cette dilution représente environ 0 g.,50 de saccharose.

EXPÉRIENCE I. — On a préparé le mélange suivant :

Solution d'acétate de sodium.....	2 cm ³
Eau	3 cm ³
Alcool à 95°-96°	100 cm ³

Dans toutes les expériences, l'alcool a été mesuré avec la même éprouvette ; il en a résulté que, si le volume global n'avait pas une valeur exacte, les résultats étaient néanmoins comparables.

La préparation du mélange n'a donné lieu à aucune précipitation. 5 cm³ de la solution hydro-alcoolique additionnés de trois gouttes de perchlorure de fer officinal dilué au dixième donnaient une coloration nettement rouge bordeaux.

Dans une capsule, on a mesuré 10 cm³ du mélange qui ont

été évaporés au bain-marie bouillant, la dessiccation a été achevée en mettant la capsule et son contenu dans le vide sulfurique pendant 24 heures. On a obtenu ainsi un résidu pesant 0 g.,027 ou, en rapportant à 105 cm³, 0 g.,2835, le résidu était donc constitué par de l'acétate de sodium anhydre ; en effet, si on multiplie le nombre trouvé par le rapport $\frac{136}{82}$, rapport entre l'acétate de sodium hydraté et l'acétate de sodium anhydre, on trouve 0 g.,470, valeur peu éloignée de 0 g.,50, quantité utilisée dans cette expérience. La remarque faite au sujet du mesurage de l'alcool et le fait d'opérer sur de petites quantités expliquent la faible différence observée.

EXPÉRIENCE II. — On a mélangé dans l'ordre suivant :

Solution d'acétate de sodium.....	2 cm ³
Solution de sulfate de cuivre.....	2 cm ³
Eau	1 cm ³
Alcool à 95°-96°	100 cm ³

L'addition de l'alcool a amené la formation d'un précipité abondant et bleuté. On a laissé reposer deux heures et filtré ; le filtrat présentait une légère teinte bleu verdâtre ; 5 cm³ de ce dernier additionnés de trois gouttes de perchlorure de fer officinal dilué au dixième donnaient une teinte jaune, différant peu de celle obtenue dans les mêmes conditions avec un mélange témoin (eau, 5 cm³ ; alcool à 95°-96°, 100 cm³) ; le filtrat ne contenait donc qu'une très faible quantité d'acétate. 5 cm³ du filtrat étendus à 10 cm³ avec de l'eau ne donnaient aucun louche additionnés d'une solution d'acétate baryum en milieu azotique (absence de sulfates).

10 cm³ du filtrat ont été évaporés et traités comme dans l'expérience I ; on a obtenu finalement un résidu bleu verdâtre pesant 0 g.,010 et en rapportant à 105 cm³, 0 g.,105. Le résidu mis en solution dans quelques cm³ d'eau donnaient une très faible coloration rouge bordeaux avec le perchlorure de fer officinal dilué au dixième et ne présentait pas la réaction des sulfates.

Si on examine les résultats obtenus dans cette expérience, on voit qu'il y a eu une perte en matière minérale de 0 g.,1785 (0,2835 — 0,1050) ou de 62 p. 100 $\left(\frac{0,1785}{0,2835} \times 100 \right)$.

Il est logique d'admettre que si la quantité d'acétate de sodium augmente sans que les autres conditions de l'expérience varient, le taux d'élimination s'élève, la solubilité de

l'acétate de cuivre ne devant dépendre que du titre alcoolique de la liqueur hydroalcoolique.

En effet, si dans les deux expériences venant d'être exposées, on double les quantités d'acétate de sodium et de sulfate de cuivre, les volumes d'eau et d'alcool restant les mêmes, on obtient par le calcul les résultats suivants :

Liqueur ne contenant que l'acétate de sodium, $P = 0 \text{ g.,}5670$ ($0,2835 \times 2$).

Liqueur où a eu lieu l'élimination, P n'a pas changé ($= 0 \text{ g.,}105$). L'élimination est donc dans ce cas : $0 \text{ g.,}462$ ($0,567 - 0,105$) et le taux d'élimination est alors $81 \text{ p. } 100$ ($\frac{0,462}{0,567} \times 100$).

EXPÉRIENCE III. — Cette expérience et les suivantes permettent de voir si l'élimination des acétates amène des pertes en holoside, dans une solution contenant du saccharose.

On a mélangé :

Solution de saccharose	1 cm ³
Eau	4 cm ³
Alcool à 95°-96°	100 cm ³

La liqueur examinée au polarimètre donnait une déviation $\alpha = + 8'$ ($l = 0,5$).

EXPÉRIENCE IV. — On a mélangé dans l'ordre suivant :

Solution d'acétate de sodium	2 cm ³
Solution de saccharose	1 cm ³
Solution de sulfate de cuivre	2 cm ³
Alcool à 95°-96°	100 cm ³

Comme précédemment, l'addition d'alcool a amené la précipitation d'un produit bléuté ; après un repos de deux heures, on a filtré. Le filtrat bleu verdâtre donnait au polarimètre $\alpha = + 8'$ ($l = 0,5$). 5 cm³ du filtrat additionnés de trois gouttes de perchlorure de fer officinal dilué au dixième, donnaient une teinte jaune, comparable à celle obtenue avec la solution témoin (eau + alcool), dans l'expérience II. 5 cm³ du filtrat étendus à 10 cm³ avec de l'eau ne donnaient pas la réaction des sulfates.

Dans cette expérience, l'élimination des acétates n'a pas amené de pertes en saccharose ; d'autre part, il ne semble pas que la présence de saccharose ait amené un changement dans les résultats de l'élimination proprement dite.

EXPÉRIENCE V. — Dans cette expérience, on a cherché à déterminer si des concentrations plus élevées en saccharose et en acétate de sodium amenaient des pertes en holoside, lors de l'élimination des acétates.

On a dissous dans l'eau 16 g. de saccharose et 16 g. d'acétate de sodium, finalement on a obtenu 35 cm³ environ de sirop fluide.

Dans une éprouvette de 500 cm³, on a mis 15 cm³ de ce sirop mesurés à la pipette, ces 15 cm³ contenaient donc environ 6 g.,85 $\left(\frac{16 \times 15}{35} \right)$ d'acétate de sodium et 6 g.,85 de saccharose ; les 15 cm³ de sirop ont été additionnés de 250 cm³ d'alcool à 95°-96° ; après agitation on a obtenu une solution limpide donnant une déviation polarimétrique $\alpha = + 50'$ ($l = 0,5$). Un centimètre cube de la liqueur étendu à 5 cm³ avec de l'eau et additionné de trois gouttes de perchlorure de fer officinal dilué au dixième, donnait une teinte franchement rouge bordeaux.

Dans une autre éprouvette de 500 cm³ on a mis 15 cm³ de sirop ; mais ici, au lieu d'ajouter une solution de sulfate de cuivre, afin de ne pas diminuer le titre alcoolique de la liqueur hydroalcoolique, on a mélangé le sirop avec 6 g.,85 de sulfate de cuivre pulvérisé, la bouillie formée, épaisse, a pris une teinte franchement bleu verdâtre ; on a additionné le tout de 250 cm³ d'alcool à 95°-96° et on a abandonné le mélange au repos, pendant deux heures ; un abondant dépôt s'est formé ; on a filtré et obtenu une liqueur bleu verdâtre, dont un centimètre cube étendu à 5 cm³ avec de l'eau donnait une teinte rouge bordeaux faible avec le perchlorure de fer dilué au dixième, la teinte se rapprochait beaucoup de la teinte obtenue avec un témoin (alcool 1 cm³, eau 4 cm³). La solution filtrée n'a pu être examinée directement au polarimètre, on l'a diluée au demi par addition d'un volume d'alcool à 95°-96°, cette opération a amené la formation d'un nouveau précipité bleu vert ; on a filtré et examiné au polarimètre, la déviation était $\alpha = + 24'$ ($l = 0,5$) ; on voit donc, en tenant compte de la dilution, que l'élimination des acétates, dans des conditions où la teneur en saccharose et en acétates étaient élevées, n'a pas amené de pertes en saccharose.

Il est donc possible, d'après les expériences que nous venons de décrire, d'éliminer une grande partie de l'acétate de sodium contenu dans une solution aqueuse et en présence de saccha-

rose, en utilisant le sulfate de cuivre et l'alcool ; de plus, les résultats sont encore satisfaisants si on opère avec des concentrations relativement élevées en saccharose et en acétate de sodium.

La technique venant d'être exposée a été appliquée à une solution aqueuse obtenue par distillation de la reprise alcoolique d'une certaine quantité de poudre déféquée de *Taxus* ; les résultats obtenus n'ont pas été satisfaisants, on a pensé que cet insuccès était dû à la complexité du milieu dans lequel on opérait ; en effet, les reprises alcooliques de poudres déféquées sont toujours colorées assez intensément et contiennent, en dehors des acétates, des matières organiques non éliminées par le sous-acétate de plomb.

Ne pouvant obtenir les sucres directement, on a fait appel à la méthode classique d'entraînement des sucres par la baryte en milieu alcoolique ; il était logique de penser que cette technique amenant les sucres à l'état de sucrats insolubles, les acétates seraient éliminés et passeraient en solution dans la liqueur alcoolique où avait lieu la précipitation.

On a donc rassemblé ici les résultats obtenus par l'emploi de la baryte.

On a mis à macérer de la poudre déféquée de *Taxus* dans de l'eau commune (celle-ci éliminant la majeure partie du plomb). Après une macération de 24 heures et filtration, on a distillé la liqueur obtenue en consistance de sirop ; celui-ci a été repris par 200 cm³ d'alcool à 90° à l'ébullition (ce qui a éliminé le sulfate de sodium) ; par filtration, on a obtenu 170 cm³ de liquide jaune, dextrogyre $\alpha = + 38'$ ($l = 0,5$) ; par distillation de la liqueur hydro-alcoolique, on a obtenu un résidu aqueux qui a été étendu à 100 cm³ avec de l'eau. La solution a été triturée avec un excès de baryte hydratée ; la liqueur obtenue par filtration a été additionnée de deux volumes et demi d'alcool à 90° ; on a obtenu un précipité assez volumineux, qui a été recueilli, lavé et mis en suspension dans 100 cm³ d'eau. Ce précipité a été décomposé par le gaz carbonique en léger excès ; après filtration, ébullition et nouvelle filtration, on a obtenu 110 cm³ de liqueur jaunâtre, dextrogyre $\alpha = + 28'$ ($l = 0,5$) ; cette liqueur précipitait par addition d'acide sulfurique dilué ou par addition d'une solution de sulfate de sodium. La totalité de la liqueur a été distillée à fond et le résidu a été repris par des quantités ménagées d'alcool à différents titres ; aucun résultat intéressant n'a

été obtenu, à part le dépôt de sirops épais contenant la majeure partie du ou des holosides et présentant, mis en solution aqueuse, les réactions très nettes de l'*acétate de baryum* ; ceci expliquait donc le fait d'avoir un précipité par addition d'acide sulfurique à la liqueur obtenue par décomposition du précipité barytique, et cela, même après avoir porté le liquide à l'ébullition et l'avoir filtré.

La méthode à la baryte, d'apparence séduisante, ne résolvait donc pas complètement le problème ; on obtenait une solution sucrée contenant de l'acétate de baryum, sel semblant présenter les mêmes caractères de solubilité dans l'alcool que les corps dextrogyres, contenus dans l'extrait traité par ce solvant. On retombait dans le cas examiné précédemment ; c'est-à-dire l'extraction d'un sucre en présence d'acétates, et cela, bien qu'une purification supplémentaire ait été effectuée.

On conçoit que cette action perturbatrice sera d'autant plus marquée que les sucres se trouveront en faible quantité par rapport à celle de l'acétate de baryum.

Nous appuyant sur les faits observés concernant l'élimination des acétates et l'extraction des sucres par la baryte, nous avons effectué un certain nombre d'expériences ; celles-ci nous ont amené à résoudre le problème de la cristallisation du saccharose en présence d'acétate de baryum et à expliquer la présence de ce sel dans les solutions provenant de la décomposition des précipités barytiques.

B. — Etude sommaire de l'action de l'acétate de sodium sur l'entraînement du saccharose par la baryte en milieu alcoolique.

EXPÉRIENCE I. — 10 cm³ de solution aqueuse contenant 0 g.,50 de saccharose ont été additionnés de 5 cm³ de solution aqueuse, chaude, de baryte saturée à l'ébullition et filtrée. Au mélange ont été ajoutés 30 cm³ d'alcool à 86°, ce qui a amené la formation d'un précipité abondant ; ce dernier recueilli après 30 minutes, a été lavé et mis en suspension dans l'eau, puis décomposé par le gaz carbonique ; après filtration, ébullition et nouvelle filtration, il a été obtenu 55 cm³ de liqueur incolore, dextrogyre $\alpha = + 16'$ ($l = 0,5$) d'où une teneur en saccharose de 0 g.,44 ; le taux de l'entraînement par la baryte était donc de $88 \text{ p. } 100 \left(\frac{0,44}{0,50} \times 100 \right)$.

La liqueur ne donnait qu'un faible louche par addition

d'acide sulfurique dilué ; avec le perchlorure de fer officinal dilué au dixième, la liqueur n'a donné lieu à aucune coloration.

La liqueur dextrogyre a été distillée à fond et le résidu a été repris par 10 cm³ de mélange contenant volumes égaux d'alcool à 92° et à 81° ; la solution a été filtrée afin d'éliminer quelques flocons ; puis la liqueur refroidie a été additionnée d'acétone jusqu'à trouble net et amorcée avec du saccharose ; après deux jours, un produit bien cristallisé s'était formé ; le produit recueilli, lavé à l'éther, pesait 0 g.,28, après exposition à l'air. Le pouvoir rotatoire du produit déterminé en solution aqueuse a été trouvé :

$$[\alpha]_D = + 65^{\circ},3 \quad (\rho = 0 \text{ g.},051 ; V = 5 \text{ cm}^3 ; l = 2 ; \alpha = + 1^{\circ}20').$$

EXPÉRIENCE II. — La même expérience que la précédente a été répétée en ajoutant de l'acétate de sodium. On a opéré de la manière suivante : Dans un flacon jaugé de 20-22 cm³, 0 g.,50 de saccharose a été dissous dans l'eau de façon à avoir 22 cm³ de solution, celle-ci examinée au polarimètre donnait une déviation $\alpha = + 46'$ ($l = 0,5$) ; 20 cm³ de cette solution ont été mis dans un flacon jaugé de 22 cm³, il a été ajouté 1 g.,50 d'acétate de sodium et le tout a été complété à 22 cm³ avec de l'eau. La solution ainsi obtenue donnait une déviation polarimétrique $\alpha = + 40'$ ($l = 0,5$), il n'y a donc pas de changement notable dans la déviation si on tient compte de la dilution. Les 22 cm³ de solution contenant 0 g.,44 de saccharose et 1 g.,50 d'acétate de sodium, ont été distillés en consistance de sirop ; celui-ci a été additionné de 5 cm³ de la solution barytique chaude (semblable à celle utilisée dans l'expérience précédente) et de 30 cm³ d'alcool à 86° ; le précipité formé a été recueilli une heure après, lavé et mis en suspension dans l'eau ; puis décomposé par le gaz carbonique ; après filtration, ébullition et nouvelle filtration, il a été obtenu 35 cm³ de liqueur incolore, dextrogyre $\alpha = + 18'$ ($l = 0,5$) ; d'où une teneur en saccharose de 0 g.,31. Le pourcentage d'entraînement déduit de ces valeurs est de 70 p. 100 $\left(\frac{0,31}{0,44} \times 100 \right)$. La liqueur précipitait par addition d'acide sulfurique et donnait une faible teinte rouge bordeaux additionnée de perchlorure de fer officinal dilué au dixième.

De cette expérience, on peut conclure que la présence d'acétate de sodium amène une diminution dans le pourcentage

d'entraînement du saccharose par la baryte en milieu alcoolique. On voit, d'autre part, que sous l'action de la baryte, une partie de l'acétate de sodium se transforme en acétate de baryum, sel peu soluble dans l'alcool ; consécutivement à la formation d'acétate de baryum, de la soude est libérée, celle-ci doit agir sur le saccharose pour donner du saccharate de soude, corps dont la cristallisation en milieu alcoolique est aléatoire ; par ce fait le saccharate de soude est entraîné lors de la filtration et des lavages.

D'ailleurs, l'expérience suivante apporte une confirmation à cette manière de voir.

EXPÉRIENCE III. — La solution suivante :

Saccharose	0 g.,50
Acétate de sodium	5 g.
Eau, Q. s. p.	50 cm ³

a été triturée avec 5 g. de baryte hydratée ; la liqueur filtrée a été additionnée d'alcool à 86° jusqu'à cessation de précipité ; celui-ci a été recueilli après une heure de repos, puis lavé et mis en suspension dans l'eau et décomposé avec de l'acide sulfurique dilué au dixième, après filtration, neutralisation avec du carbonate de baryum (1) et nouvelle filtration, il a été obtenu 25 cm³ de solution incolore, dextrogyre $\alpha = + 10'$ ($l = 0,5$), d'où teneur en saccharose de 0 g.,12, ce qui correspondait donc à un taux d'entraînement de 24 p. 100 $\left(\frac{0,12}{0,50} \times 100 \right)$.

On voit par cette expérience que le taux d'entraînement du saccharose par la baryte en milieu alcoolique, est inversement proportionnel à la quantité d'acétate de sodium contenue dans la solution sucrée.

EXPÉRIENCE IV. — La solution suivante :

Saccharose	0 g.,50
Acétate de sodium	5 g.
Eau, Q. s. p.	50 cm ³

a été triturée avec 5 g. de baryte hydratée, et la liqueur filtrée a été additionnée successivement de 4 cm³ d'extrait de Saturne et de 108 cm³ (deux volumes) d'alcool à 86°, le précipité déjà formé par le sous-acétate a augmenté notablement sous l'ac-

(1) L'emploi de ce sel, malgré sa lenteur réactionnelle, due à un état physique particulier, se justifie par le fait que l'on veut opérer uniquement en présence de sels de baryum.

tion de l'alcool ; après une heure, le précipité a été recueilli, mis en suspension dans l'eau et décomposé par l'acide sulfurique dilué au dixième ; après filtration, neutralisation et nouvelle filtration, il a été obtenu 72 cm³ de liqueur incolore, dextrogyre $\alpha = + 13'$ ($l = 0,5$) ; d'où une teneur en saccharose de 0 g.,46 ; à cette valeur correspond un taux d'entraînement de 92 p. 100 $\left(\frac{0,46}{0,50} \times 100 \right)$.

Ici, le rendement excellent est le résultat de deux phénomènes se superposant, l'un étant l'entraînement du saccharose par l'hydrate de plomb en milieu alcalin, action étudiée en particulier par J. Courtois (1) sur des solutions d'hexoses et de polyols. L'autre phénomène est celui de l'entraînement des sucres par la baryte en milieu alcoolique.

On voit que, par l'emploi de cette méthode, la libération de soude, par action de la baryte sur l'acétate de sodium en milieu alcoolique, ne gêne en aucune façon, au contraire, elle accentue l'entraînement du sucre par l'hydroxyde métallique.

J'ai utilisé cette méthode mixte d'entraînement dans quelques cas, au cours du présent travail.

C. — Sur l'emploi du sulfate de nickel pour l'obtention du saccharose en présence d'acétate de baryum.

L'action de l'acétate de sodium sur l'entraînement du saccharose par la baryte en milieu alcoolique, ayant été étudiée en partie, il restait à résoudre le problème de la cristallisation du saccharose en présence de l'acétate de baryum. A cet effet, on a utilisé la méthode d'élimination des acétates décrite précédemment (2), mais ici, on a remplacé le sulfate de cuivre par le *sulfate de nickel*, sel insoluble dans l'alcool ; ce sel par double décomposition avec l'acétate de baryum donne du sulfate de baryum et de l'acétate de nickel, sel indiqué dans la bibliographie comme étant insoluble dans l'alcool, d'ailleurs dans la méthode qui va être exposée, cette propriété n'interviendra que secondairement.

EXPÉRIENCE I. — On a préparé la solution suivante :

Saccharose	0 g.,50
Acétate de baryum	0 g.,50
Eau distillée, Q. s. p.	5 cm ³

(1) J. COURTOIS. — Contribution à l'étude de l'entraînement des sucres et des polyols par les hydroxydes métalliques en milieu alcalin ; *Th. Doct. Univ. (Pharmacie)*, Paris, 1932.

(2) Voir page 42.

A ce mélange, on a ajouté d'une solution aqueuse de sulfate de nickel à 10 g. p. 100 cm³, jusqu'à séparation complète du sulfate de baryum ; puis on a additionné le mélange d'alcool à 95° jusqu'à cessation du précipité et le tout a été porté à l'ébullition ; cette opération a amené la formation d'un produit blanc, adhérent à la paroi du ballon, on a filtré et on a obtenu une liqueur verdâtre. Le produit resté sur le filtre était constitué par du sulfate de nickel, du sulfate de baryum et de l'acétate de nickel.

La liqueur verdâtre abandonnée un jour au repos, avait laissé déposer encore du sulfate de nickel et de l'acétate de nickel ; après filtration, on a recueilli 65 cm³ de liqueur verte, dextrogyre $\alpha = + 14'$ ($l = 0,5$). La liqueur alcoolique a été distillée à fond, tous les essais de reprise du résidu, par l'alcool éthylique à différents titres et en quantités ménagées ont conduit à des résultats peu satisfaisants, soit directement, soit après addition d'acétone.

Après de nombreux tâtonnements, on a utilisé l'alcool méthylique, comme solvant, pour le traitement de l'extrait final.

EXPÉRIENCE II. — On a préparé la solution suivante :

Saccharose	1 g.,50
Acétate de baryum	1 g.,50
Eau distillée, Q. s. p.	15 cm ³

A celle-ci, on a ajouté de la solution de sulfate de nickel à 10 g. pour 100 cm³ jusqu'à séparation nette du sulfate de baryum ; on a filtré et obtenu 50 cm³ de liqueur verte, dextrogyre $\alpha = + 58'$ ($l = 0,5$). On a distillé la liqueur verte sous pression réduite ; le sirop vert obtenu a été repris par 50 cm³ d'alcool à 88° à l'ébullition ; après un repos de 24 heures, on a filtré afin d'éliminer les cristaux verts formés au cours du repos ; on a obtenu ainsi 55 cm³ de liqueur verte dextrogyre $\alpha = + 50'$ ($l = 0,5$).

Une portion de la liqueur alcoolique étendue d'eau, donnait une faible réaction des sulfates et une forte coloration rouge bordeaux par addition de perchlorure de fer dilué au dixième.

La totalité de la liqueur alcoolique a été distillée à fond et le résidu a été additionné de 5 cm³ d'alcool méthylique, la dissolution de l'extrait a été presque complète instantanément, on a abandonné le tout sur le bain-marie venant d'être éteint ; deux heures après, il y avait au fond du ballon de beaux cristaux blancs et le peu d'extrait indissous commen-

çait à être envahi par la cristallisation ; on a tiédi légèrement le tout afin de dissoudre le produit non cristallisé ; ceci étant, la liqueur a été décantée et mise de côté ; quant aux cristaux, ils ont été lavés avec un peu d'alcool méthylique, l'alcool de lavage a été ajouté à la liqueur mise de côté antérieurement ; dix minutes après, un produit cristallisé s'était déposé dans la liqueur.

Tous les produits ont été recueillis, lavés avec de l'alcool méthylique et de l'éther ; ils pesaient globalement 0 g.,567, après exposition à l'air ; les cristaux étaient constitués par du saccharose pur. Dans le cas présent, on n'a pas cherché à améliorer le rendement.

Ayant trouvé un mode opératoire conduisant à des résultats satisfaisants quant à l'extraction du saccharose en présence de l'acétate de baryum, on a cherché à éclaircir les différentes réactions qui se passent au cours de cette extraction.

Dans un tube à essai, on a introduit 0 g.,50 de saccharose, 0 g.,50 d'acétate de nickel cristallisé et 7 cm³ d'alcool méthylique ; le mélange a été porté à l'ébullition ; l'acétate de nickel s'est dissous en colorant l'alcool en vert ; le saccharose est resté insolubilisé en majeure partie ; le liquide vert a été décanté dans un tube ; après quelques jours, une faible quantité de produit cristallisé s'était déposée.

On a mis dans une capsule 0 g.,50 de saccharose, 0 g.,50 d'acétate de nickel et quelques cm³ d'eau ; on a évaporé le mélange directement à la flamme, avec précaution, afin de chauffer le moins possible ; on a obtenu finalement un résidu ayant la consistance d'un extrait ferme ; on a repris ce dernier par 5 cm³ d'alcool méthylique à chaud (en évitant l'inflammation du solvant) ; la solution a été complète. La liqueur a été transvasée dans un tube et la capsule a été lavée avec 2 cm³ d'alcool méthylique ; la cristallisation a commencé immédiatement ; deux jours après, le produit a été recueilli, lavé avec quelques cm³ d'alcool méthylique et d'éther ; il pesait 0 g.,430 après exposition à l'air. Le pouvoir rotatoire déterminé en solution aqueuse a été trouvé :

$[\alpha]_D = + 65^{\circ},6$ ($p = 0$ g.,52 ; $V = 5$ cm³ ; $l = 2$; $\alpha = + 1^{\circ}22'$)
valeur très rapprochée de celle du saccharose.

Il ressort du dernier essai qu'un faible volume de solvant a été utilisé pour dissoudre le mélange saccharose, acétate de nickel, obtenu par évaporation d'une solution aqueuse ayant

en solution ces deux constituants ; de plus, ce fait a eu lieu bien que le saccharose soit peu soluble dans l'alcool méthylique ; ce comportement peut être différemment expliqué.

Ou bien, par exemple, le fait de dissoudre le saccharose et l'acétate de nickel dans un peu d'eau et d'évaporer ensuite le mélange, amènerait la formation d'une combinaison très soluble dans l'alcool méthylique à chaud. Par refroidissement de la solution méthylique, chaque constituant du mélange reprendrait son individualité et par suite ses propriétés : en ce qui concerne l'acétate de nickel, sa facile solubilité dans l'alcool méthylique, et pour le saccharose, sa faible solubilité dans ce même solvant.

Ou bien, l'extrait résultant de l'évaporation du mélange retiendrait une quantité d'eau suffisante permettant la solubilisation du saccharose dans une faible quantité d'alcool méthylique à chaud.

Quelques expériences ont montré que c'est en opérant sur des poids égaux de saccharose et d'acétate de nickel qu'on obtient les meilleurs résultats. Par contre, un essai effectué sur le *raffinose* n'a pas conduit à des résultats satisfaisants, sans doute par suite de la plus grande solubilité de ce sucre dans l'alcool méthylique.

Des résultats fournis par les expériences concernant l'obtention du saccharose en présence de l'acétate de baryum, on peut conclure que la cristallisation du saccharose est obtenue facilement en transformant l'acétate de baryum en *acétate de nickel*, et en reprenant l'extrait contenant l'acétate de nickel et le saccharose par l'*alcool méthylique*.

Il ne semble pas que cette méthode soit applicable à l'extraction du raffinose, tout au moins en utilisant l'alcool méthylique.

Il y a peut-être là un moyen d'obtenir, en partant d'un mélange de saccharose et de raffinose, une séparation facile de ces deux sucres.

3^e série d'essais sur l'If.

On a récolté à Saulieu (Côte-d'Or), le 5 octobre 1935, sur un *Taxus* portant des fruits, 1.163 g. de rameaux feuillus. Le 8 octobre, 937 g. de feuilles ont été séparées des parties ligneuses.

On a utilisé pour la stabilisation et les épuisements des

feuilles 6.000 cm³ d'alcool à 80° ; on a obtenu par distillation des colatures 308 cm³ de liquide aqueux, marron rouge.

Des essais ont montré que 0 cm³,8 d'extrait de Saturne était nécessaire à la défécation d'un centimètre cube de liqueur extractive.

32 cm³,80 $\left(\frac{308 \times 100}{937} \right)$ de solution extractive, représentant 100 g. de feuilles fraîches, ont été étendus à 100 cm³ avec de l'eau distillée ; sur cette solution, on a pratiqué une étude biochimique dont les résultats exposés ci-dessous sont rapportés à 100 g. de feuilles fraîches.

Rotation initiale (l = 2)	—	22'
— après action de l'invertine	—	1°52'
— après action de l'émulsine	+	8'
Matières réductrices initiales, en glucose (pour 100 cm ³)..	0 g.,512	
— — après action de l'invertine	1 g.,616	I = 736
— — après action de l'émulsine	2 g.,452	I = 418

L'action de l'invertine a amené la formation de 1 g.,104 de sucre réducteur exprimé en glucose et corrélativement, un retour vers la gauche de 1°30' a eu lieu ; à ces valeurs correspond un indice 736, éloigné de celui du saccharose 604 ; de même l'indice trouvé ne se rapproche pas de celui du raffinose, déduit des expériences de Ch. LEFEBVRE (1) ; ainsi que l'a montré cet auteur, nous allons voir que les résultats fournis par l'action de l'invertine ne conduisent pas à des conclusions précises sur la présence ou l'absence de saccharose ou de raffinose.

Rappelons tout d'abord les résultats d'une expérience effectuée par Ch. LEFEBVRE :

Solution aqueuse contenant pour 25 cm³, 1 g.,1525 de raffinose du commerce purifié par cristallisation dans l'alcool. La déviation de cette solution examinée au polarimètre est de $\alpha = + 9^{\circ}32'$ (l = 2) ; soumise à l'action de l'invertine pendant 2 jours, elle donne au polarimètre $\alpha = + 4^{\circ}44'$ (l = 2), et 0 g.,7403 de sucre réducteur s'est formé, soit en rapportant à 100 cm³ : 2 g.,9612.

D'après les données de Ch. LEFEBVRE, j'ai calculé l'indice de réduction enzymolytique, $616 \left(\frac{2.961,2}{4,8} \right)$, valeur très voisine de celle obtenue avec du saccharose.

(1) Ch. LEFEBVRE. — Application des procédés biochimiques à la recherche et au dosage des sucres et des glucosides dans les plantes de la tribu des Taxinées, etc... ; *Th. Doct. Univ. (Pharmacie)*, Paris, 1907.

Ch. LEFEBVRE est arrivé d'ailleurs à la même conclusion en tenant le raisonnement suivant : « Supposons ignorer être
« parti d'une solution de raffinose et considérons le sucre
« réducteur comme étant du sucre interverti, le calcul établit
« que 0 g.,7403 représente une déviation :

$$\alpha = \frac{19,5 \times 2 \times 0,7403}{25} = - 1^{\circ}15'$$

« Ce 0 g.,7403 de sucre interverti provient de 0 g.,7033
« (0,7403 $\times$ 0,95) de saccharose dont la déviation est :

$$\alpha = \frac{+ 66^{\circ}4 \times 2 \times 0,7033}{25} = + 3^{\circ}735$$

« D'où un changement de rotation à gauche de :

$$3,735 + 1,154 = 4^{\circ},889$$

« au lieu de 4°,8, trouvé expérimentalement ; la concordance
« est bonne ; et si nous ne savions que nous avons affaire à
« du raffinose, nous pourrions, dans un liquide extractif par
« exemple, conclure à la présence du sucre de canne ».

Il ressort de l'examen de ces quelques faits que, seule, l'extraction des principes permet de résoudre le problème, tout au moins à première vue.

A la suite de ces considérations, il nous semble intéressant d'exposer la notion de « coefficient hydrolytique », dont MM. H. HÉRISSEY et R. SIBASSIÉ (1) donnent la définition suivante :
« On peut désigner sous le nom de « coefficient hydrolytique »
« d'un sucre vis-à-vis d'un ferment considéré, le rapport qui
« existe entre la rotation polarimétrique d'une solution
« aqueuse de ce sucre pur et la rotation de la même solution
« qui a été soumise à l'action hydrolysante du ferment.

.....
« De même le coefficient hydrolytique du raffinose, par rapport à l'invertine qui le dédouble en lévulose et mélibiose,
« pourra être fixé d'une façon analogue ; il est de $\frac{6,48}{12,31} =$
« 0,526, d'après les données de Em. BOURQUELOT et M.
« BRIDEL (2) ».

Appliquons cette notion aux données de Ch. LEFEBVRE (3).

(1) H. HÉRISSEY et R. SIBASSIÉ. — Recherches biochimiques sur la nature et la quantité des principes hydrolysables par l'invertine et par l'émulsine, contenus dans quelques graines de Légumineuses ; *Bull. Soc. Chim. biol.*, 1924, **6**, 759.

(2) Em. BOURQUELOT et M. BRIDEL. — Sur la recherche du raffinose dans les végétaux. Sa présence dans deux graines de Légumineuses : *Erythrina fusca*, Lour, et *Entada scandens*, Benth. ; *Journ. Pharm. et Chim.*, 1909, (6), **30**, 162.

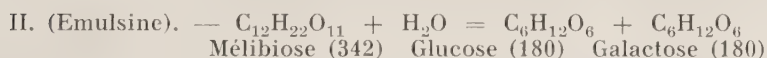
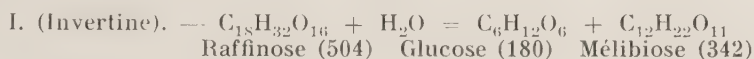
(3) *Loc. cit.*, page 55.

Nous avons au départ $\alpha = + 9^{\circ},32$ ou $+ 9^{\circ},533$, ce nombre multiplié par le coefficient 0,526 donne $5^{\circ},014$, au lieu de $4^{\circ},8$ trouvé expérimentalement. Malgré la légère différence existant entre ces deux nombres, la notion de « *coefficient hydrolytique* » permet, dans certains cas, d'avoir des présomptions sur la nature du sucre contenu dans une solution et cela, par le seul examen des déviations polarimétriques observées avant et après l'action de l'invertine.

Examinons maintenant les résultats fournis par l'action de l'émulsine (1). Nous devons tenir compte, d'après les travaux de MM. H. HÉRISSEY et Ch. LEFEBVRE (2), de la présence possible du raffinose dans la liqueur extractive.

Reprenons en détail les données de Em. BOURQUELOT et M. BRIDEL (3) utilisées par MM. HÉRISSEY et R. SIBASSIÉ (4) pour la détermination du *coefficient hydrolytique* du raffinose.

BOURQUELOT et BRIDEL s'appuient sur le fait que l'invertine et l'émulsine dédoublent le raffinose suivant les équations :



D'autre part, voici les pouvoirs rotatoires des différents éléments intervenus dans les calculs et employés par ces auteurs :

Raffinose anhydre	$[\alpha]_D = + 122^{\circ},2$
Mélibiose (BAU)	$[\alpha]_D = + 143^{\circ},2$
Lévuiose (JUNGFLEISCH et GRIMBERT)	$[\alpha]_D = - 92^{\circ},1 \text{ à } + 15^{\circ}$
Glucose d	$[\alpha]_D = + 52^{\circ},5$
GGalactose (MEISSEL)	$[\alpha]_D = + 80^{\circ},9 \text{ à } + 15^{\circ}$

BOURQUELOT et BRIDEL partent d'une solution aqueuse renfermant pour 100 cm³, 5 g.,04 de raffinose à l'état anhydre (5,04 = le centième de sa molécule).

Cette solution accusera au tube de 2 dm. une rotation

$$\alpha = + \frac{122,2 \times 2 \times 5,04}{100} = + 12^{\circ},31$$

Si à cette solution on ajoute de l'invertine, les 5 g.,04 de raffinose seront transformés peu à peu en 1 g.,800 de lévu-

(1) Voir page 55.

(2) *Loc. cit.*, page 36.

(3) *Loc. cit.*, page 56.

(4) *Loc. cit.*, page 56.

lose et 3 g.,420 de mélibiose, comme l'indique l'équation I. La solution accusera alors, à $+ 15^\circ$ une rotation de

$$+ 6^\circ,48 [+ 9^\circ,79 (\text{mélibiose}) - 3^\circ,31 (\text{lévulose})] = + 6^\circ,48$$

et le mélange des sucres pèsera 5 g.,220 (3,420 + 1,800) dont le pouvoir rotatoire calculé sera :

$$[\alpha]_D = + 62^\circ,06 \quad (p = 5 \text{ g.,}220 ; V = 100 \text{ cm}^3 ; l = 2 ; \alpha = + 6^\circ,48)$$

Sous l'action de l'invertine, il y aura donc un retour vers la gauche de $5^\circ,83$ et formation de 1 g.,800 de lévulose dont le pouvoir réducteur exprimé en glucose est connu, et de 3 g.,420 de mélibiose dont nous ne connaissons pas le pouvoir réducteur ; mais nous avons calculé (1) d'après les données de Ch. LEFEBVRE (2), l'indice de réduction enzymolytique du raffinose hydrolysé par l'invertine, soit 616 ; nous pouvons donc écrire, x étant la quantité de corps réducteur formé dans l'expérience présente sous l'action de l'invertine :

$$\frac{x}{5,83} = 616$$

d'où $x = 3.591 \text{ mg.}$ ou 3 g.,591, valeur peu éloignée de 3 g., 600 $= 1,800 \times 2$; nous pouvons donc déduire de là que 3 g.,420 de mélibiose réduisent comme 1 g.,800 de glucose, nous utiliserons cette donnée ultérieurement.

Si maintenant à la liqueur, supposée ayant subi l'action de l'invertine, on ajoute de l'émulsine, celle-ci renfermant de la mélibiase, les 3 g.,420 de mélibiose étant transformés en 1 g.,800 de glucose et 1 g.,800 de galactose d'après l'équation II, la rotation de la solution deviendra $+ 1^\circ,49$ et le mélange des trois sucres (lévulose, glucose, galactose) pèsera 5 g.,400 ($1,800 \times 3$) dont le pouvoir rotatoire calculé sera :

$$[\alpha]_D = + 13^\circ,79 \quad (p = 5 \text{ g.,}400 ; V = 100 \text{ cm}^3 ; l = 2 ; \alpha = + 1^\circ,49)$$

La quantité de sucre réducteur passera donc sous l'action de l'émulsine de 3 g.,60 à 5 g.,40, ce qui correspond à une augmentation de 1 g.,800 ; cette donnée nous sera également utile.

En un mot, nous voyons que la rotation fortement dextrogyre de la solution de raffinose soumise à l'hydrolyse par les deux ferments, diminue constamment, aussi bien sous l'action de l'invertine que sous l'action de l'émulsine, mais cependant, elle reste toujours dextrogyre.

(1) Voir page 55.

(2) *Loc. cit.*, page 55.

En ce qui nous intéresse, le problème ne se présente pas d'une manière aussi simple ; dans le cas d'espèce, en même temps que sur le mélibiose, l'émulsine agit sur du taxicatoside, donnant lieu à un retour de la rotation vers la droite.

L'action de la mélibiose sur le mélibiose au point de vue optique, va se trouver masquée partiellement ou totalement, par le retour à droite consécutif à l'hydrolyse de l'hétéroside, et on n'est averti de l'existence possible du raffinose que par l'augmentation insolite de la quantité de sucre réducteur ; en d'autres termes, ces faits se traduisent par une augmentation de l'indice tiré de l'action de l'émulsine et celui-ci est d'autant plus élevé que la quantité de raffinose est plus grande. Un indice se rapprochant de celui du taxicatoside indique que l'émulsine a agi exclusivement sur du taxicatoside ou tout au moins mélangé à une très faible quantité de raffinose.

Ces considérations étant exposées, nous allons examiner en détail les résultats fournis par l'action de l'émulsine dans l'étude biochimique (1) effectuée sur la liqueur extractive de feuilles d'If. Le ferment a amené un changement de rotation à droite de 2° avec formation de 0 g.,836 de matières réductrices exprimées en glucose ; valeurs qui correspondent à un indice 418, plus élevé que celui du taxicatoside (296) ; ce qui indique ainsi que nous l'avons montré, que l'émulsine a dédoublé du mélibiose ; néanmoins l'indice trouvé est éloigné de 702, indice signalé par Ch. LEFEBVRE (2) dans l'action de l'émulsine sur une liqueur extractive de *Taxus* ; ces variations de l'indice n'ont rien, d'ailleurs, qui doivent étonner : la teneur en raffinose, comme la teneur en hétéroside subissant évidemment des variations non parallèles suivant l'époque de la végétation.

On conçoit que du seul retour de la déviation vers la droite, il est possible de calculer la quantité minimum de taxicatoside contenu dans la liqueur et cela, en utilisant les données de Ch. LEFEBVRE (3) au sujet de l'hydrolyse du taxicatoside, à savoir que 100 g. d'hétéroside fournissent par hydrolyse fermentaire 57 g.,830 de glucose ; d'après ces valeurs on calcule qu'un retour à droite de 1° correspond à l'hydrolyse par l'émulsine de 0 g.,4837 de taxicatoside contenu dans 100 cm³ de solution aqueuse.

Cette valeur appliquée au cas que l'on étudie, montre que

(1) Voir page 55.

(2) *Loc. cit.*, page 36.

(3) *Loc. cit.*, page 36.

100 g. de feuilles de *Taxus* contiennent au moins 0 g.,9674 (0,4837 $\times$ 2) d'hétéroside.

A. — **Détermination de la teneur d'une liqueur extractive de *Taxus* en saccharose, raffinose et taxicatoside.**

Nous appuyant sur ces données, il nous a semblé possible de calculer, à partir des résultats de l'essai biochimique, la teneur de la liqueur extractive en taxicatoside, raffinose et saccharose.

Reprenons la solution aqueuse contenant 5 g.,040 de raffinose anhydre, nous avons vu que l'émulsine agissant après l'invertine, la rotation était passée de $+ 6^{\circ},48$ à $+ 1^{\circ},49$ avec augmentation de 1 g.,800 du sucre réducteur ; donc changement de rotation vers la gauche de $4^{\circ},99$. Calculons d'autre part la quantité de taxicatoside qui, hydrolysée, donne un retour vers la droite de $4^{\circ},99$, nous trouvons 2 g.,4136 (0,4837 $\times$ 4,99), dont l'hydrolyse fermentaire amène la formation de 1 g.,3957 $\left(\frac{57,83 \times 2,4136}{100} \right)$ de glucose.

Nous voyons qu'une solution aqueuse, contenant dans 100 cm³, 5 g.,040 de raffinose anhydre et 2 g.,4136 de taxicatoside anhydre, soumise à l'action de l'invertine et à l'action de l'émulsine, ne donnerait lieu, en ce qui concerne ce dernier ferment, à aucun changement de rotation, mais à une augmentation du sucre réducteur de 3 g.,1957 (1,3957 + 1,800), bilan dans lequel le glucose libéré par l'hétéroside intervient dans la proportion de $\frac{1,3957}{3,1957} = 0,4367$.

Nous allons montrer comment, d'après les données précédentes, nous avons calculé la teneur des principes contenus dans les feuilles d'If qui font l'objet de la présente étude.

Nous avons, par l'action de l'émulsine, formation de 0 g.,836 de sucre réducteur, et un retour à droite de 2° , valeur correspondant à l'hydrolyse d'un surplus de 0 g.,9674 de taxicatoside avec libération de 0 g.,5594 $\left(\frac{57,83 \times 0,9674}{100} \right)$ de glucose, une autre partie du taxicatoside réellement hydrolysée pouvant avoir été masquée par l'hydrolyse concomitante de mélibiose éventuellement présent. De là, nous pouvons déduire la quantité de sucre réducteur revenant au mélibiose et au taxicatoside, dont les hydrolyses respectives de certaines portions, ont été masquées optiquement, puisqu'elles ont la même valeur et des signes contraires ; cette quantité est de 0 g.,2766 (0,8360 —

0,5594), de cette valeur il revient au taxicatoside 0 g.,1207 (0,2766 $\times$ 0,4367) de glucose correspondant à 0 g.,2087 $\left(\frac{0,1207 \times 100}{57,83} \right)$ d'hétéroside.

Au mélibiose, il revient 0,1559 (0,2766 — 0,1207) de corps réducteur libéré par l'émulsine, ce qui correspond à 0 g.,4365 de raffinose anhydre $\left(\frac{504 \times 0,1559}{180} \right)$.

En ce qui concerne le saccharose, nous calculons d'abord la quantité de corps réducteur provenant de l'hydrolyse du raffinose par l'invertine, soit 0 g.,3118 $\left(\frac{360 \times 0,4365}{504} \right)$ ou $\frac{360 \times 504 \times 0,1559}{504 \times 180} = 0,1559 \times 2$) il suffit de doubler la quantité de sucre réducteur revenant au mélibiose. L'hydrolyse du saccharose contenu dans la liqueur extractive a donc fourni 0 g.,7922 (1,104 — 0,3118) de sucre interverti correspondant à 0 g.,752 (0,7922 $\times$ 0,95) de saccharose.

La composition pour 100 g. de feuilles fraîches de *Taxus* s'établit donc ainsi :

Matières réductrices initiales	0 g.,512
Saccharose	0 g.,752
Raffinose anhydre	0 g.,436
Taxicatoside anhydre (0,9674 + 0,2087).	1 g.,176

Il nous a semblé intéressant de réunir dans un tableau les valeurs numériques que nous avons calculées d'après les résultats des études biochimiques pratiquées par Ch. LEFEBVRE (1) sur des ramilles récoltées à des espaces de temps rapprochés et cela pendant plusieurs mois ; nous avons intercalé dans ce tableau les valeurs provenant de nos propres essais ; celles qui viennent d'être exposées et celles fournies par l'étude dont la description sera faite ultérieurement (2). Dans ce tableau au lieu d'exprimer les résultats ainsi que l'a fait LEFEBVRE, en saccharose (pour l'invertine) et en glucose (pour l'émulsine), nous avons calculé les indices et indiqué pour chaque récolte, les résultats dont nous avons donné la justification, touchant le saccharose, le raffinose et le taxicatoside.

On voit, en examinant ce tableau, que les indices correspondant à l'action de l'invertine avoisinent tous 600, à part deux résultats élevés.

La plus faible teneur en hétéroside s'observe au mois de juin.

(1) *Loc. cit.*, page 55.

(2) Voir page 68.

	1905		1906		1906		1906	1906
	13		22		24 juillet		16	2
	décembre		juin		Rameaux de l'année	Rameaux vieux	août	octob
<i>Rotation (l = 2)</i>								
Initiale	+ 33'	— 36'	— 48'	— 13'	+ 9'	+ 9'		
Après invertine	— 1°18'	— 2°5'	— 3°	— 2°5'	— 2°25'	— 2°		
Après émulsine	+ 30'	— 1°38'	— 2°1'	— 59'	— 57'	— 57'		
<i>Matières réductrices</i>								
Initiales	2 g., 340	0 g., 780	0 g., 670	0 g., 646	0 g., 560	0 g., 6		
Après invertine	3 g., 405	1 g., 656	1 g., 958	1 g., 833	2 g., 112	2 g., 7		
Après émulsine	4 g., 680	1 g., 812	2 g., 200	2 g., 200	2 g., 750	2 g., 8		
<i>Par l'invertine</i>								
Changement de rotation.	1°51'	1°29'	2°12'	1°52'	2°34'	2°31'		
Sucre réducteur formé..	1 g., 065	0 g., 876	1 g., 288	1 g., 187	1 g., 552	1 g., 5		
Indice	575	590	585	636	604	616		
<i>Par l'émulsine</i>								
Changement de rotation.	1°48'	27'	59'	1°6'	1°28'	2°8'		
Sucre réducteur formé..	1 g., 275	0 g., 156	0 g., 242	0 g., 367	0 g., 638	0 g., 7		
Indice	708	346	246	333	435	330		
Saccharose	2 g., 409	0 g., 742	1 g., 223	1 g., 064	1 g., 230	1 g., 4		
Raffinose	1 g., 217	0 g., 047	0	0 g., 094	0 g., 359	0 g., 5		
Toxicacoside	1 g., 453	0 g., 240	0 g., 475	0 g., 577	0 g., 881	1 g., 1		

Les teneurs en saccharose, raffinose et taxicatoside qui figurent
Seuls les résultats du 5 octobre 1935

1935 5 tobre	1906 7 novembre	1906 22 novembre	1906 11 décembre	1906 24 décembre	1936 4 janvier	1907 9 février	1907 9 mars
22'	+ 22'	+ 1°6'	+ 46'	+ 13'	+ 2°	+ 2°31'	+ 1°14'
1°52'	— 1°24'	— 37'	— 59'	— 1°4'	— 24'	± 0	— 1°2'
8'	+ 9'	+ 29'	+ 26'	+ 46'	+ 1°32'	+ 1°26'	+ 31'
g., 512	0 g., 550	0 g., 277	0 g., 370	0 g., 700	0 g., 848	0 g., 500	0 g., 450
g., 616	1 g., 617	1 g., 375	1 g., 446	2 g., 112	2 g., 284	2 g., 064	1 g., 872
g., 452	2 g., 288	1 g., 963	2 g., 200	2 g., 882	2 g., 960	2 g., 724	2 g., 604
2°30'	1°46'	1°43'	1°45'	1°17'	2°24'	2°31'	2°16'
g., 104	1 g., 067	1 g., 098	1 g., 076	1 g., 412	1 g., 436	1 g., 564	1 g., 422
736	604	639	614	1100	598	621	627
2°	1°33'	1°6'	1°25'	1°50'	1°56'	1°26'	1°33'
g., 836	0 g., 671	0 g., 588	0 g., 754	0 g., 770	0 g., 676	0 g., 660	0 g., 732
418	432	534	532	420	349	460	472
g., 752	0 g., 799	0 g., 742	0 g., 725	1 g., 065	1 g., 210	1 g., 208	1 g., 031
g., 436	0 g., 374	0 g., 442	0 g., 564	0 g., 405	0 g., 212	0 g., 409	0 g., 471
g., 176	0 g., 929	0 g., 744	0 g., 955	1 g., 081	1 g., 037	0 g., 889	0 g., 975

eau, se rapportent à 100 g. de ramilles fraîches de *Taxus baccata*.
aux feuilles fraîches du même végétal.

OBTENTION D'UNE POUDRE DÉFÉQUÉE. — On a opéré sur 272 cm³ de liqueur extractive représentant 827 g. $\left(\frac{937 \times 272}{308} \right)$ de feuilles fraîches de *Taxus*, c'est-à-dire environ 3 fois son volume « exprimé en grammes ».

On a mélangé dans l'ordre suivant en prenant les précautions indiquées :

Liqueur extractive	272 cm ³
Extrait de Saturne (272 × 0,8) = 217,6.....	217 cm ³ ,6
Sulfate de sodium effleuri (272 + 217) $\cdot \frac{3}{4}$ = 366.....	366 g.
Carbonate de calcium	50 g.

La masse a pris une teinte jaune d'or et après deux heures, elle était devenue mi-solide. Deux jours après, une pulvérisation grossière était possible. Après dix jours d'exposition à l'air, le poids ne variait plus ; on a obtenu finalement 596 g. de poudre couleur chocolat, contenant quelques parcelles grumeleuses, représentant 827 g., ou 1,4 fois $\left(\frac{827}{596} \right)$ environ son poids de feuilles fraîches. On a mis le produit en sac de papier le 5 novembre 1935.

TRAITEMENT DE LA POUDRE DÉFÉQUÉE. — Cette opération a été effectuée le 5 octobre 1937, c'est-à-dire deux années après la préparation de la poudre ; son poids n'avait pas varié, elle avait une odeur de résine et ne donnait plus la sensation d'une parfaite dessiccation au toucher, cela étant dû d'ailleurs à la présence d'un produit se ramollissant à la chaleur des doigts.

La totalité de la poudre a été reprise tout d'abord par 1.500 cm³ d'ester acétique anhydre à l'ébullition, pendant 30 minutes ; après 24 heures de refroidissement la liqueur ne s'était pas troublée ; par filtration, on a obtenu 1.200 cm³ de liqueur jaune clair, lévogyre $\alpha = -16'$ ($l = 2$). La liqueur a été distillée jusqu'à 30 cm³ environ sans apparition de trouble ; on a transvasé la liqueur chaude dans un un flacon, par refroidissement un trouble a eu lieu et consécutivement un vernis s'est déposé, on a frotté ce dernier en un endroit avec un agitateur de verre ; après quelques heures l'endroit frotté avait blanchi, la liqueur s'était éclaircie et le vernis était devenu opalin ; deux jours après on a observé la formation d'un produit blanc, se mettant facilement en suspension.

Une deuxième reprise a été effectuée avec 1.200 cm³ d'ester

acétique anhydre, à l'ébullition, pendant 30 minutes. La reprise filtrée chaude était à peine teintée et se troublait légèrement par refroidissement. La liqueur a été concentrée et contrairement au phénomène observé précédemment, la liqueur s'est troublée ; à une réduction jusqu'à 100 cm³ le trouble était très net ; par transvasement dans un flacon et refroidissement on a observé la formation d'un louche intense ; deux jours après il s'était déposé un produit blanc adhérent à la paroi du récipient.

Une troisième reprise effectuée avec 1.000 cm³ d'ester acétique anhydre et traitée comme précédemment, a conduit encore au dépôt d'un produit blanc.

Les corps provenant de ces trois reprises, recueillis, constituaient une masse blanche, souillée par des grains jaunes hygroscopiques.

Les eaux-mères séparées des dépôts, examinées au polarimètre ont donné les valeurs suivantes :

1 ^{re} Reprise.	Vol. = 30 cm ³ ; $\alpha = + 14'$; $l = 0,5$
2 ^e Reprise.	Vol. = 100 cm ³ ; $\alpha = \pm 0$; $l = 0,5$
3 ^e Reprise.	Vol. = 55 cm ³ ; $\alpha = 4'$; $l = 0,5$

Quant au corps brut recueilli, il a été repris par 20 cm³ d'alcool à 95° à l'ébullition ; tout s'est dissous en donnant une liqueur jaune que l'on a traitée par 0 g.,30 de noir animal et une nouvelle ébullition de quelques minutes. La liqueur filtrée, jaune amorcée avec du taxicatoside, a cristallisé après quelques heures. Après cinq jours, le produit a été recueilli, lavé avec 5 cm³ d'alcool à 95° et 30 cm³ d'éther sulfurique ; après exposition à l'air, le produit, parfaitement blanc, pesait 0 g.,580.

Le pouvoir rotatoire déterminé en solution aqueuse a été trouvé :

$$[\alpha]_D = -73,3 \text{ (} p = 0 \text{ g.,150 ; } V = 10 \text{ cm}^3 \text{ ; } l = 2 \text{ ; } \alpha = -2^{\circ}12' \text{)}.$$

La solution qui a servi à cette détermination ne réduisait pas la liqueur de Fehling et additionnée d'acide azotique nitreux donnait une belle coloration bleu de Prusse.

Le point de fusion instantané déterminé au bloc de MAQUENNE est P.F. = + 170°.

On a donc obtenu 0 g.,580 de taxicatoside pur à partir de 827 g. de feuilles fraîches de *Taxus*, ou 0 g.,701, en ramenant à 1.000 g.. Si on compare cette valeur à celle calculée (1), soit 11 g.,760, cela fait un rendement de 5,9 p. 100 ; il est difficile

(1) Voir page 61.

de rapprocher la quantité que nous avons obtenue de celle indiquée par Ch. LEFEBVRE (1) qui mentionnait avoir obtenu, en moyenne, 0 g.,500 de taxicatine (taxicatoside) *brute* par kilogramme de ramilles ; il est certain que notre rendement est d'autant meilleur que nous avons obtenu 0 g.,701 de taxicatoside *pur* à partir de la même quantité de végétal.

Quoiqu'il en soit, le taux d'extraction est évidemment très faible par rapport à la quantité supposée contenue dans la plante ; aussi la poudre déféquée, déjà traitée par l'ester acétique, a été reprise par 1.000 cm³ d'ester acétique contenant un cinquième en volume d'alcool à 80° ; après ébullition, filtration, concentration, on a obtenu un vernis riche en plomb ; ce dernier traité par des quantités ménagées d'alcool à 95° à l'ébullition, n'a donné lieu à aucune cristallisation.

B. — Essai d'extraction du saccharose.

La poudre déféquée, traitée en vue d'extraire le taxicoside, a été mise à macérer avec 1.000 cm³ d'eau commune, pendant 24 heures. Par filtration, on a obtenu 600 cm³ d'un liquide jaune ; le sirop préparé par distillation de cette solution a été additionné de 500 cm³ d'alcool à 95°. Le lendemain, la liqueur hydroalcoolique a été filtrée afin d'éliminer le sulfate de sodium ; le filtrat, distillé, a fourni 78 cm³ de liqueur aqueuse, jaune foncé, dont un cm³ dilué au cinquième avec de l'eau distillée, présentait au polarimètre une déviation $\alpha = + 16'$ ($1 = 0,5$) ; cette dilution ne précipitait pas par addition d'acétate de baryum en milieu acide (absence de sulfates), et ne donnait aucun louche par addition de ferrocyanure de potassium en milieu acétique (absence de sels de plomb).

Les 77 cm³ de liqueur restants ont été étendus à 100 cm³ avec de l'eau distillée et saturés de baryte par trituration ; par filtration, on a obtenu 125 cm³ de liqueur jaune qui ont été additionnés de 3 volumes d'alcool à 95° ; après repos d'une heure, le précipité recueilli a été mis en suspension dans 125 cm³ d'eau distillée et décomposé par un courant de gaz carbonique ; après filtration, ébullition et nouvelle filtration, on a obtenu 180 cm³ de liqueur jaune, dextrogyre : $\alpha = + 36'$ ($1 = 0,5$). La solution présentait la réaction des sels de baryum, on l'a additionnée de solution aqueuse de sulfate de nickel à 10 p. 100 cm³ jusqu'à séparation nette du précipité

(1) *Loc. cit.*, page 36.

(il en a fallu 9 cm³) ; la liqueur filtrée, verte, a été distillée à fond ; l'extrait verdâtre a été repris par 30 cm³ d'alcool méthylique à l'ébullition ; consécutivement à la dissolution de l'extrait, des flocons blancs sont apparus, après dix minutes d'ébullition, de l'extrait restant insolubilisé, 10 cm³ d'alcool méthylique ont été ajoutés ; après quelques minutes d'ébullition, le tout a été jeté bouillant sur un filtre et la liqueur verte filtrée a été amorcée avec du saccharose ; le lendemain, une faible quantité de produit cristallisé s'était déposée. La liqueur a été alors concentrée au demi et remise en contact avec les cristaux formés précédemment ; le jour suivant, un produit assez abondant s'était formé, après quelques jours on l'a recueilli, lavé avec 15 cm³ d'alcool méthylique et 15 cm³ d'éther sulfurique ; on a obtenu ainsi 1 g.,730 de produit blanc jaunâtre qui a été purifié de la façon suivante : le corps brut a été repris par 15 cm³ d'alcool méthylique à l'ébullition, et sans interrompre l'ébullition, on a ajouté de l'eau, une goutte toutes les minutes environ, à la 31^e goutte, la solution étant complète ; on a ajouté 0 g.,10 de noir animal et on a maintenu l'ébullition encore quelques minutes, la liqueur filtrée, incolore, a été amorcée avec du saccharose, la cristallisation a commencé immédiatement. Le produit recueilli trois jours après, lavé avec 5 cm³ d'alcool méthylique et 15 cm³ d'éther sulfurique, blanc et bien cristallisé, pesait après exposition à l'air, 1 g.,170.

Le pouvoir rotatoire déterminé en solution aqueuse a été trouvé :

$$[\alpha]_D = + 66^{\circ},3 \text{ (} p = 0 \text{ g.,216 ; } V = 10 \text{ cm}^3 \text{ ; } l = 2 \text{ ; } \alpha = + 2^{\circ}52').$$

On a donc isolé 1 g.,170 de saccharose pur à partir de 496 g. $\left(827 \times \frac{600}{1.000} \right)$ de feuilles de *Taxus*, ou 2 g.,358 en rapportant à 1.000 g., 2 g.,358 ; d'autre part, comme on a établi par le calcul (1) que 1.000 g. de feuilles fraîches doivent contenir 7 g.,520 $(0,752 \times 10)$ de saccharose ; le rendement obtenu serait donc de $\frac{2,358}{7,520} \times 100 = 31 \text{ p. } 100$ en saccharose pur.

Le résultat obtenu en appliquant la technique exposée dans cette série d'essais est intéressant car il complète heureusement les conclusions de Ch. LEFEBVRE (1) : « à côté du raffiné » nose, la plante renfermerait, d'ailleurs, une faible proportion de sucre de canne, et si je n'ai pu réussir à isoler

(1) *Loc. cit.*, page 55.

« celui-ci, en quantité notable, du moins ai-je pu m'assurer
« qu'il ne faisait pas défaut, car des extraits convenablement
« traités, amorcés avec du sucre de canne, m'ont donné au
« microscope une cristallisation très nette, caractéristique de
« ce composé ».

Nous pouvons remarquer en passant, d'après le tableau de la page 62, que la teneur du *Taxus* en saccharose paraît toujours plus élevée que celle du raffinose ; d'après nos calculs, il y aurait, en effet, dans 100 g. de feuilles fraîches 0 g.,752 de saccharose, et seulement 0 g.,436 de raffinose (anhydre).

4^e série d'essais sur l'If.

Devant les faibles rendements en taxicatoside obtenus dans les essais précédents, j'ai entrepris une 4^e série d'essais sur des rameaux récoltés à Saulieu (Côte-d'Or), le 4 janvier 1936. Le 6 janvier, les ramilles ont été séparées des parties ligneuses (celles-ci ont été mises de côté), elles pesaient 1.240 g.. La stabilisation et les épuisements des ramilles ont été pratiqués avec 6.000 cm³ d'alcool à 80°. Par distillation des colatures on a obtenu 740 cm³ de liqueur aqueuse brun foncé.

Des essais ont montré qu'il était nécessaire d'employer 0 cm³,33 de sous acétate de plomb liquide pour la défécation de un cm³ de liqueur extractive.

89 cm³,5 de cette dernière représentant 150 g. de ramilles ont été étendus avec de l'eau distillée à 150 cm³ et ont été utilisés pour les essais biochimiques.

Les résultats indiqués sont comme toujours rapportés à 100 g. de matière première initiale, ils ont pris place, ainsi que nous l'avons dit (page 61), dans le tableau général établi à l'occasion de la série d'essais précédente, tableau dans lequel ont été indiquées les teneurs en saccharose, raffinose et taxicatoside, déduites des résultats biochimiques, par le calcul ; nous nous contentons simplement de rappeler ici les chiffres obtenus sans en faire un nouveau commentaire.

Rotation initiale (l = 2)	+ 2°
— après action de l'invertine	— 24'
— après action de l'émulsine	+ 1°32'
Matières réductrices initiales, en glucose (pour 100 cm ³)...	0 g.,848
— après action de l'invertine	2 g.,284 I = 598
— — après action de l'émulsine	2 g.,960 I = 349

OBTENTION D'UNE POUDRE DÉFÉQUÉE. — On a opéré sur 465 cm³ de solution extractive représentant 1.080 g. $\left(\frac{1.240 \times 645}{740}\right)$ de ramilles dont la défécation nécessitait l'emploi de 212 cm³,8 (645 $\times$ 0,33) de sous acétate de plomb liquide.

Les 645 cm³ de solution ont été concentrés au bain-marie bouillant en présence de 10 g. de carbonate de calcium, jusqu'à obtention d'une liqueur pesant 360 g., représentant 3 fois son poids de ramilles. On a effectué ensuite au mortier le mélange suivant :

Solution extractive concentrée	360 g.
Extrait de Saturne	212 cm ³ ,8
Sulfate de sodium effleuré (360 + 212,8) $\frac{3}{4}$ = 429,6..	429 g.,6
Carbonate de calcium	50 g.

Sous l'action du sous acétate de plomb, le mélange a pris une teinte jaune orangé. Le lendemain, la masse avait épaissi considérablement. Après quatorze jours et pulvérisation quotidienne, le poids ne variant plus, on a obtenu 690 g. de poudre marron clair, de texture assez fine, représentant 1.080 g., c'est-à-dire 1,56 $\left(\frac{1.080}{690}\right)$ fois son poids de ramilles. Le produit a été mis en sac de papier le 5 février 1936.

TRAITEMENT DE LA POUDRE DÉFÉQUÉE. — On a commencé le traitement le 17 octobre 1937, donc environ neuf mois après la préparation de la poudre. A ce moment, le poids était resté le même, le produit avait une couleur marron rouge foncé, dégageait une odeur de résine, et se ramollissait au contact des doigts.

Un premier traitement a été effectué sur le tiers de la poudre, soit 230 g., représentant 360 g. de ramilles, contenant d'après le calcul 3 g.,733 (1,037 $\times$ 3,6) de taxicatocide.

Ces 230 g. de poudre ont été traités à l'ébullition par 1.500 cm³ d'ester acétique anhydre, pendant 45 minutes. Par filtration de la liqueur chaude, on a obtenu 1.300 cm³ de liqueur incolore, inactive sur la lumière polarisée. Cette reprise a été distillée jusqu'à trouble net, et le liquide résiduel correspondant à un volume d'environ 100 cm³, a été transvasé dans un flacon ; par refroidissement, le trouble s'est accentué. Le lendemain, une faible quantité de produit blanc, non cristallisé, était adhérente à la paroi du récipient.

On a effectué une deuxième reprise de la poudre avec 1.000 cm³ d'ester acétique anhydre ; par filtration, on obtenu 1.000 cm³ de liqueur incolore, qui traitée comme précédemment, a conduit à un résultat analogue.

La récolte des produits provenant de ces deux reprises a fourni une faible quantité de matière blanc jaunâtre, se transformant en un sirop épais après quelques minutes d'exposition à l'air.

Devant des résultats aussi peu encourageants, il était intéressant d'étudier d'une façon un peu plus approfondie la façon dont se comportait la poudre ayant déjà subi le traitement par l'ester acétique mentionné ci-dessus. Cette poudre a été mise à macérer pendant vingt-quatre heures dans 1.000 cm³ d'eau commune ; par filtration, essorage et lavage, on a obtenu 1.000 cm³ de liqueur jaune, qui a été distillée jusqu'à consistance sirupeuse ; le sirop a été additionné de 500 cm³ d'alcool à 95° ; après 12 heures, la liqueur alcoolique a été filtrée et distillée ; le résidu aqueux du volume de 75 cm³ était marron clair. De cette liqueur correspondant à 360 g. de ramilles initiales, on a prélevé 12 cm³,5, qui étendus à 60 cm³, correspondaient à 60 g. de ramilles. Un essai biochimique pratiqué sur cette dernière liqueur, dextrogyre $\alpha = + 30'$ ($l = 0,5$), a donné les résultats suivants rapportés à 100 g. de ramilles.

Rotation initiale ($l = 2$)		+ 2°
— après action de l'invertine		$\pm 0^\circ$
— après action de l'émulsine		+ 56'
Matières réductrices initiales, en glucose (pour 100 cm ³)	...	0 g.,128
— — après action de l'invertine		1 g.,312 $I = 592$
— — après action de l'émulsine		1 g.,908 $I = 638$

On a calculé (1) à l'aide de ces résultats la quantité de taxicatocide contenue dans 100 g. de ramilles, ou plus exactement, contenue dans le poids de poudre représentant 100 g. de ramilles ; on a trouvé 0 g.,703 ; on a donc extrait de cette quantité de poudre, par l'ester acétique, 0 g.,334 ($1,037 - 0,703$) d'hétéroside, le taux d'extraction a donc été de 32 p. 100 $\left(\frac{0,334}{1,037} \times 100 \right)$.

Un deuxième traitement a porté sur 400 g. de poudre déféquée représentant 626 g. $\left(\frac{1,080 \times 400}{690} \right)$ de ramilles, devant contenir d'après le calcul, 6 g.,490 ($1,037 \times 6,26$) de taxicatocide.

(1) Au sujet de ce calcul, on trouvera tous les détails nécessaires page 60.

Ce traitement a été effectué en utilisant de l'ester acétique contenant 20 cm³ d'alcool à 80° pour 100 cm³.

Une première reprise a été pratiquée avec 1.200 cm³ du mélange alcool ester acétique à l'ébullition, pendant 30 minutes. Après un repos de 24 heures, la liqueur d'extraction a été filtrée et on a obtenu 1.100 cm³ de liqueur jaune, dextrogyre $\alpha = -4' (1 + 0,5)$. Cette liqueur, concentrée jusqu'à un volume de 300 cm³, s'est troublée ; le refroidissement n'ayant déterminé que le dépôt d'un vernis jaunâtre, la solution a été concentrée à nouveau, jusqu'à 50 cm³ environ ; la liqueur transvasée dans un flacon s'est fortement troublée, elle a été amorcée avec du taxicatoside ; un jour après, un vernis poisseux s'était déposé, dans lequel n'apparaissait aucune organisation cristalline.

Une parcelle du vernis formé au cours de la concentration a été dissoute dans un peu d'eau, la solution obtenue donnait une belle coloration bleu de Prusse par addition d'acide azotique nitreux.

Une deuxième reprise de la poudre déféquée a été effectuée avec 1.000 cm³ du mélange alcool ester acétique ; la liqueur, filtrée froide, avait un volume de 1.000 cm³ ; elle était jaunâtre et faiblement lévogyre $\alpha = -2' (1 = 0,5)$, on l'a distillée jusqu'à trouble net ; elle a laissé déposer un vernis adhérent à la paroi du ballon ; concentrée à nouveau, transvasée dans un flacon, la liqueur a donné, comme celle résultant de la première voisine, un résidu poisseux.

Tous les dépôts plus ou moins poisseux (1) obtenus au cours des traitements précédents ont été dissous à froid dans de l'alcool à 95°, on a utilisé ainsi 150 cm³ du solvant ; la solution alcoolique jaune foncé a été additionnée d'un mélange composé d'un volume d'alcool à 95° et de deux volumes d'acide sulfurique, jusqu'à cessation du précipité (2) ; par centrifugation et lavages avec de l'alcool à 95°, on a obtenu 180 cm³ de liqueur jaune foncé, lévogyre $\alpha = -26' (1 = 0,5)$; une portion de la liqueur étendue d'eau, donnait une coloration bleu de Prusse par addition d'acide azotique nitreux (présence de taxicatoside).

La solution alcoolique a été distillée à fond en présence d'un

(1) Les eaux-mères séparées des produits déposés dans des flacons ont été mises de côté.

(2) Ce traitement a été institué en vue d'éliminer certains sels, en particulier ceux de plomb.

excès de carbonate de calcium ; finalement, le résidu obtenu a été repris par 40 cm³ d'alcool à 95° à l'ébullition ; la solution filtrée avec quelques difficultés, et amorcée avec du taxicatoside, n'a donné lieu à aucune cristallisation.

TRAITEMENT DES EAUX-MÈRES. — Les eaux-mères estéro-acéto-alcooliques mises de côté précédemment, étaient jaunes et faiblement lévogyres $\alpha = -2'$ ($l = 0,5$) ; quelques gouttes de cette liqueur, étendues d'eau, donnaient une coloration bleu de Prusse intense par addition d'acide azotique nitreux ; on a donc été amené à conclure à la présence, dans ces eaux-mères, d'une quantité notable de taxicatoside, que ne faisait pas présumer la faible déviation polarimétrique observée. Il fallait donc admettre la présence, dans ces eaux-mères, à côté de l'hétéroside, de matières dextrogyres.

Quoiqu'il en soit, les eaux-mères ont été distillées à fond ; au résidu on a ajouté la liqueur alcoolique provenant du traitement indiqué précédemment, et n'ayant pas cristallisé (page 72) ; après une nouvelle distillation, le résidu a été dissous dans l'eau de façon à avoir, après filtration, 100 cm³ de liqueur. Cette liqueur a été traitée en vue d'obtenir une poudre défé-
quée ferrique ; l'exposé de ce traitement trouvera place dans la seconde Partie de ce Travail.

5° série d'essais sur l'If (Tiges).

Les parties ligneuses provenant des rameaux feuillus récoltés le 4 janvier 1936 (voir 4° série de recherches), pesaient 157 g. ; on a employé pour les stabiliser et les épuiser, 2.000 cm³ d'alcool à 80°. Par distillation des colatures, on a obtenu 87 cm³ de liqueur aqueuse, brun rougeâtre. De cette solution extractive on a prélevé 43 cm³,5 $\left(\frac{87}{2}\right)$ qui ont été étendus à 78 cm³,5 ; cette dilution représentant son poids de plante, dont un cm³ nécessitait pour sa défécation 0 cm³,1 d'extrait de Saturne, a été utilisée aux essais biochimiques.

Les résultats sont rapportés à 100 g. de tiges fraîches :

Rotation initiale ($l = 2$)		+ 2°32'
— après action de l'invertine		+ 8'
— après action de l'émulsine		+ 32'
Matières réductrices initiales, en glucose (pour 100 cm ³)	..	0 g.,428
— — après action de l'invertine		1 g.,988 I = 650
— — après action de l'émulsine		2 g.,128 I = 350

A partir de ces données, et à l'aide de calculs identiques à ceux exposés dans les essais sur les ramilles, nous avons déduit la teneur hypothétique suivante de 100 g. de tiges en :

Saccharose	1 g.,677
Raffinose	0 g.,045
Taxicatoside	0 g.,214

En présence d'une teneur aussi faible en hétéroside, l'extraction de ce principe n'a pas été tentée.

CONCLUSIONS.

Les recherches exposées dans le présent chapitre concernant le *Taxus baccata*, comprenant cinq séries d'essais, m'ont donc conduit aux résultats suivants :

Dans la première série d'essais, en partant de *feuilles* récoltées en avril 1932, par l'emploi d'un poudre déféquée au sous-acétate de plomb et en traitant les reprises estéro-acétiques ainsi qu'il a été indiqué, on a obtenu 2 g.,074 de taxicatoside brut à partir de 1.000 g. de feuilles fraîches. La tentative d'extraction des holosides, directement à partir des reprises alcooliques de la poudre déféquée, a conduit à des résultats négatifs.

Dans la deuxième série d'essais portant sur des *rameaux feuillus* récoltés en mars 1935, la quantité de taxicatoside obtenue a été très faible ; il semble que l'échec soit dû à l'emploi d'une liqueur extractive concentrée pour la préparation de la poudre déféquée.

Dans cette série de recherches, devant les difficultés qui se présentaient au cours de l'extraction des sucres, j'ai été amené à étudier un moyen pratique d'élimination de l'acétate de sodium ; à examiner l'action de l'acétate de sodium sur l'entraînement des sucres par la baryte en milieu alcoolique ; finalement, j'ai mis au point une technique permettant d'obtenir facilement le saccharose en présence de l'acétate de baryum.

Dans la troisième série d'essais ayant trait à des *feuilles* récoltées en octobre 1935, en considérant les résultats numériques des essais biochimiques effectués, j'ai exposé un mode de calcul permettant, à l'aide de ces résultats, d'établir la composition centésimale d'une liqueur extractive de *Taxus*, en saccharose, raffinose et taxicatoside. D'autre part, à partir de ces feuilles, par l'emploi d'une poudre déféquée plombique, j'ai obtenu 0 g.,701 de taxicatoside pur à partir de

1.000 g. de feuilles fraîches ; bien que le rendement soit de 5,9 p. 100 seulement par rapport à la quantité contenue, calculée d'après les résultats numériques des essais biochimiques, il semble être notablement supérieur au rendement indiqué par Ch. LEFEBVRE. De plus, en utilisant la poudre déjà traitée en vue de l'obtention du taxicatoside, on a isolé, en appliquant la méthode d'extraction du saccharose, mise au point dans ce chapitre, 2 g.,358 de sucre de canne pur, de 1.000 g. de feuilles, holoside que LEFEBVRE n'avait obtenu qu'à l'état de traces.

Dans la quatrième série d'essais, effectués sur des ramilles récoltées en janvier 1936, on a tenté d'améliorer le rendement en taxicatoside, en utilisant pour le traitement de la poudre déféquée, un mélange d'alcool et d'ester acétique. Dans ces conditions, on n'a obtenu que des extraits riches en taxicatoside, qui traités par l'alcool, et amorcés, n'ont donné lieu à aucune trace de cristallisation.

L'extraction du taxicatoside est donc une opération délicate, bien que les feuilles et ramilles de *Taxus* soient riches en hétéroside, — plus de un gramme (quantité calculée), à certaines époques, pour 100 g. de matière végétale fraîche —. Il semble qu'il faille trouver l'explication des faibles rendements obtenus dans la présence de matières résineuses, non fixées par l'extrait de Saturne ou donnent des combinaisons peu stables avec le sous-acétate de plomb liquide.

Dans la cinquième série d'essais, j'ai effectué des essais biochimiques sur une liqueur extractive de tiges de *Taxus* débarrassées des feuilles. Il semble que ces organes soient surtout riches en saccharose.

CHAPITRE VI.

Essais sur le Cyprés. *Cupressus sempervirens* L.

Dans ce court chapitre, nous avons étudié le Cyprés, qui à notre connaissance, n'avait pas été examiné quant à son contenu hétérosidique. Dans ce but, nous avons appliqué aux rameaux feuillus et aux tiges de Cyprés la méthode biochimique, afin de nous rendre compte s'il était possible de déceler dans ces organes végétaux un principe dédoubable par l'émulsine, nous proposant dans l'affirmative, d'appliquer à ces derniers, la méthode d'extraction des hétérosides étudiée dans ce Travail.

Les variations observées par l'action de l'émulsine ayant été faibles, nous n'exposerons ici que les résultats de ces essais biochimiques.

La récolte des rameaux a été faite à Saulieu, le 4 janvier 1936. Le 7 janvier, on a séparé les rameaux feuillus verts des tiges et on a procédé à la stabilisation.

A. — RAMEAUX FEUILLUS DE CYPRÈS.

Les ramilles pesaient 1.860 g., on les a stabilisées et épuisées avec 12.000 cm³ d'alcool à 86° (1).

On a obtenu par distillation des colatures 820 cm³ de liqueur aqueuse, marron rouge foncé, dont 1 cm³ était déféqué complètement par 0 cm³,33 de sous acétate de plomb liquide.

110 cm³ de solution extractive représentant 250 g. de rameaux feuillus, ont été étendus à 250 cm³ avec de l'eau ; sur cette solution on a effectué les essais biochimiques. Les résultats exposés se rapportent à 100 cm³ de liqueur, c'est-à-dire à 100 g. de rameaux feuillus frais.

(1) Il est bien évident que la quantité indiquée a été utilisée en plusieurs fois.

Rotation initiale (l = 2)	+ 2°4'
— après action de l'invertine	— 40'
— après action de l'émulsine (seize jours)	— 8'
Matières réductrices initiales, en glucose (pour 100 cm ³)	1 g.,112
— — après action de l'invertine	2 g.,796 I = 616
— — après action de l'émulsine	3 g.,148 I = 660

Il s'est produit par l'action de l'invertine 1 g.,684 de matières réductrices exprimées en glucose, correspondant à un retour vers la droite de 2°44', nombres auxquels correspond un indice 616, très rapproché de celui du saccharose (ou du raffi-
nose).

Par l'action de l'émulsine, il s'est produit 0 g.,352 de matières réductrices correspondant à un retour vers la droite de 32', valeurs auxquelles correspond un indice 660 ; en présence d'un indice élevé, on a pensé que la liqueur extractive avait une composition identique à une liqueur extractive de *Taxus*, mais cette hypothèse a été infirmée, du fait que la liqueur extractive de Cyprès, déféquée, et traitée par l'acide azotique nitreux ne donnait aucune coloration.

D'autre part, considérant les faibles variations fournies par l'action de l'émulsine, on n'a pas tenté l'extraction de l'hétéroside susceptible d'être contenu dans la liqueur examinée.

B. — TIGES DE CYPRÈS.

Les tiges pesant 160 g. ont été stabilisées et épuisées avec 1.800 cm³ d'alcool à 75°. Par distillation des colatures, on a obtenu après avoir étendu d'eau, 160 cm³ de liqueur aqueuse, marron rouge, dont 1 cm³ était déféqué complètement par 0 cm³,1 d'extrait de Saturne.

Sur cette liqueur extractive, on a effectué des essais biochimiques, dont les résultats exposés ci-dessous sont rapportés à 100 g. de feuilles fraîches.

Rotation initiale (l = 2)	+ 1°40'
— après action de l'invertine	— 16'
— après action de l'émulsine (7 jours)	± 0
Matières réductrices initiales, en glucose (pour 100 cm ³)	0 g.,472
— — après action de l'invertine	1 g.,684 I = 627
— — après action de l'émulsine (7 jours)	1 g.,740 I = 210

L'invertine a amené la formation de 1 g.,212 de matières réductrices exprimées en glucose correspondant à un retour

vers la gauche de $1^{\circ}56'$, valeurs auxquelles correspond un indice 627 très rapproché de celui du saccharose.

Par l'action de l'émulsine, les variations ont été minimales.

CONCLUSIONS. — Des essais biochimiques effectués sur les ramilles et les tiges de Cyprès, il ressort que ces organes contenaient à l'époque où a été faite la récolte, une assez grande quantité d'holoside (vraisemblablement du saccharose), et une faible quantité d'hétéroside ne devant pas être du taxicoside.

CHAPITRE VII.

Essais sur les ramilles d'Épicéa, *Picea excelsa* Link.

Les ramilles d'Épicéa contiennent un hétéroside, le *piceoside*, extrait et étudié pour la première fois par Ch. TANRET (1), en 1894.

En 1928, M. BRIDEL, C. CHARAUX et J. RABATÉ (2), isolent de l'écorce de l'*Amelanchier vulgaris* Moench. un hétéroside, l'*améliarioside*, qu'ils considèrent comme un hétéroside nouveau, que par la suite J. RABATÉ (3) identifie avec le picéoside.

M. BRIDEL et J. RABATÉ (4) le retirent ensuite d'une écorce de Saule noir et J. RABATÉ (5) l'extrait de huit autres espèces de *Salix*.

Voici succinctement en quoi consistent les méthodes d'extraction utilisées par ces auteurs.

Ch. TANRET prépare le picéoside en engageant d'abord l'hétéroside dans une combinaison plombique, qu'il décompose ensuite par l'acide sulfurique. On précipite, successivement, une décoction aqueuse de ramilles d'Épicéa par l'extrait de Saturne et l'acétate de plomb ammoniacal, en ne gardant que le dernier précipité qu'on décompose par l'acide sulfurique ; puis après filtration et neutralisation exacte par la magnésie, on évapore en consistance de sirop clair. On dissout dans

(1) Ch. TANRET. — Sur la picéine, glucoside des feuilles du sapin épicéa (*pinus picea*) ; *Bull. Soc. Chim.*, 1894, (3), **11**, 944.

(2) M. BRIDEL, C. CHARAUX et J. RABATÉ. — Sur l'améliarioside, nouveau glucoside de l'écorce de l'*Amelanchier vulgaris* Moench. ; *Bull. Soc. Chim. biol.*, 1928, **10**, 1111.

(3) J. RABATÉ. — Sur la constitution de l'améliarioside ; son identité avec le picéoside (Picéine de Ch. TANRET) ; *Bull. Soc. Chim. biol.*, 1930, **12**, 146.

(4) M. BRIDEL et J. RABATÉ. — Sur la présence du picéoside dans l'écorce de Saule noir ; *Bull. Soc. Chim. biol.*, 1930, **12**, 332.

(5) J. RABATÉ. — Contribution à l'étude biochimique des « Salicacées » ; *Th. Doct. ès Sc.*, Paris, 1934.

celui-ci encore chaud le tiers de son poids de sulfate de magnésie, et on l'épuise avec de l'ester acétique.

Quand ce dernier, chargé en hétéroside, s'est éclairci soit par un repos suffisant, soit à la suite d'une forte agitation avec du bicarbonate de soude, on le distille et on reprend le résidu par de l'alcool, on l'évapore de nouveau à siccité pour chasser complètement l'ester, puis on dissout ou on dilue, suivant le cas, le dernier résidu, dans son poids d'alcool absolu chaud.

La liqueur ne tarde pas à se prendre en une masse pâteuse qu'on essore à la trompe et qu'on lave à l'alcool absolu. Quant au résidu laissé par l'alcool, on le redissout dans l'alcool absolu bouillant ou dans l'eau bouillante ; par refroidissement la solution abandonne une superbe cristallisation de picéoside.

Une autre méthode, imaginée par M. BRIDEL, donne de bons résultats, appliquée à l'extraction du picéoside. Elle consiste essentiellement dans la fixation des matières tanniques par la magnésie calcinée ; la masse solide obtenue après dessiccation de la bouillie magnésienne à une douce chaleur, est traitée par l'alcool à chaud ; ce dernier est distillé et donne un résidu pouvant cristalliser spontanément ; dans le cas contraire, l'extract est repris à chaud soit par une petite quantité d'eau, soit par une petite quantité d'alcool à 95° ; solvants dans lesquels le picéoside est peu soluble à froid.

Enfin, la méthode courante, applicable à l'*Uva Ursi*, a été utilisée avec succès par J. RABATÉ (1) : Défécation de la décoction aqueuse par le sous acétate de plomb liquide, filtration et élimination de l'excès de plomb par l'hydrogène sulfuré ; concentration de la liqueur privée de plomb en consistance de sirop ou d'extract, suivant la possibilité d'une cristallisation directe, sinon l'extract est épuisé par l'ester acétique.

PROPRIÉTÉS DU PICÉOSIDE. — Sous ce titre, nous avons rassemblé quelques propriétés déterminées par J. RABATÉ. Le picéoside cristallisé dans l'eau, est hydraté et perd 4,64 p. 100 d'eau à + 105°. Il fond très nettement à + 195°,5. Il est lévogyre $[\alpha]_D = -82^{\circ},63$ en solution aqueuse, ce qui donne $[\alpha]_D = -86^{\circ},56$ pour le produit anhydre.

Les solubilités du picéoside dans les différents solvants, par agitation à + 18° et dans 100 g. de solvant, sont rassemblées ci-dessous :

(1) *Loc. cit.*, page 78.

Eau distillée	2,93
Alcool à 95°	1,21
Acétone anhydre	0,34
Ester acétique hydraté	0,14
Ester acétique anhydre	0,064

A l'ébullition 100 g. d'alcool absolu dissolvent 5 g. de picéoside. Dans l'eau chaude le picéoside est très soluble (Ch. TANNER indique une partie de picéoside pour une partie d'eau bouillante).

Les recherches personnelles que j'ai faites sur l'Épicéa ont porté sur 5 kg.,185 de ramilles récoltées à la fin d'avril 1935, à Savilly et à Saulieu (Côte d'Or).

La stabilisation et les épuisements ont été pratiqués avec 17 litres d'eau en présence de carbonate de calcium. On a obtenu par distillation, 1.700 cm³ de sirop à odeur de térébenthine ; ce sirop a été additionné de 4 volumes d'alcool à 95° ; après avoir porté le mélange à l'ébullition pendant 15 minutes et laissé reposer 24 heures, on a séparé, par filtration, d'un volumineux précipité, une liqueur hydroalcoolique, qui après distillation a donné 553 cm³ de liqueur aqueuse, marron rouge foncé, représentant sensiblement 9,3 fois $\left(\frac{5,185}{553}\right)$ son « volume exprimé en poids » de ramilles.

Des essais ont montré qu'il fallait 0 cm³,7 d'extrait de Saturne pour déféquer 1 cm³ de liqueur extractive.

OBTENTION D'UNE POUDRE DÉFÉQUÉE. — On a utilisé 550 cm³ de solution extractive correspondant à $\frac{5,185 \times 550}{553} = 5,156$ g. de ramilles fraîches d'Épicéa.

Dans un mortier, on a mélangé dans l'ordre suivant :

Solution extractive	550 cm ³
Extrait de Saturne $550 \times 0,7 = 385$	385 cm ³
Sulfate de sodium effleuri $\frac{550 + 385}{2} = 467,5$	467 g.,5
Carbonate de calcium $\frac{385}{4} = 96,5$	96 g.,5

L'addition de sous acétate de plomb liquide a fait prendre à la masse une consistance semi-pâteuse. La dessiccation s'effectuant difficilement, on a incorporé à nouveau et dans l'espace de 5 jours, 300 g. de sulfate de sodium effleuri et 100 g. de carbonate de calcium, sans amélioration sensible. La difficulté de la dessiccation, dans le cas d'espèce, provenait

certainement de la présence de matières résineuses. Dans ces conditions, la pâte déféquée qui pesait alors 1. 950 g. a été soumise aux différents traitements suivants :

1). — 100 g. de pâte ont été additionnés de 4 g. de magnésie calcinée ; au bout de 4 jours il était possible de pulvériser le mélange et de l'étendre sur une feuille de papier.

2). — D'autre part, 100 g. de pâte additionnés de 10 g. de sulfate de sodium effleuri, ont donné lieu à une amélioration, mais moins nette qu'avec la magnésie.

Nous appuyant sur ces résultats, les 1.750 g. de pâte restants, représentant $\frac{5.156 \times 1.750}{1.950} = 4.627$ g. de ramilles, ont été additionnés de 4 g. p. 100 de magnésie calcinée. Après un mois d'exposition à l'air, la masse ne variant plus de poids, on a obtenu 1.363 g. de poudre déféquée correspondant sensiblement à 3,3 fois $\left(\frac{4.627}{1.363}\right)$ son poids de ramilles. Le tout a été mis en sac de papier.

Il ressort nettement de la préparation de cette poudre déféquée qu'il est difficile de concentrer par trop la liqueur extractive, sans nuire à la dessiccation. En effet, nous avons signalé au début de la préparation de la poudre déféquée, la consistance semi pâteuse prise par la liqueur extractive lors de l'addition de sous-acétate de plomb liquide ; il s'ensuit que seulement une faible partie du sulfate de sodium entre en solution, et il en découle que l'élimination du plomb s'opère dans de mauvaises conditions, et que la dessiccation ne s'effectue pas d'une façon telle qu'elle puisse amener la formation d'une masse friable.

TRAITEMENT DE LA POUDRE DÉFÉQUÉE. — De nombreux essais préliminaires ont montré que les reprises estéro-acétiques de la poudre donnaient difficilement le picéoside cristallisé, par simple concentration, amorçage et addition ménagée d'eau ; d'autre part, ces essais ont montré aussi que la purification du produit brut obtenu directement par concentration des reprises estéro-acétiques, conduisait à des résultats peu satisfaisants, si on utilisait l'ester acétique contenant 0 g.,20 d'eau pour 100 cm³.

De même, des essais de traitement de la poudre déféquée par l'ester acétique contenant un cinquième d'alcool à 82°, n'ont conduit à aucun résultat, hormis le dépôt d'un vernis,

lequel mis en solution dans l'eau donnait les réactions des acétates et des sels de plomb.

ESSAI I.

On a examiné, deux années après, la poudre mise en sac en août 1935, la tare avait perdu 10 g., et il y avait 1.353 g. de produit de couleur marron clair, à odeur agréable et de texture grumeleuse ; un essai de pulvérisation n'a pas conduit à l'obtention d'une poudre très fine, les grains se ramollissant au cours de l'opération.

290 g. de la poudre correspondant sensiblement à $\frac{4.627 \times 290}{1.353}$
= 991 g. de ramilles fraîches d'Épicéa ont été traités une première fois par 2.000 cm³ d'ester acétique anhydre à l'ébullition, pendant 30 minutes ; durant l'ébullition, on a observé un dépôt d'eau dans le réfrigérant. Après un repos de deux jours, il ne s'était rien produit de spécial dans la liqueur ; par filtration de cette dernière, on a obtenu 1.850 cm³ de liqueur verdâtre, lévogyre $\alpha = -20'$ ($l = 2,2$). La reprise estéro acétique a été concentrée à début de trouble (150 cm³ environ) et transvasée chaude dans un flacon ; le refroidissement a amené la formation d'un trouble intense ; le lendemain, un produit blanc, abondant, s'était déposé.

Une deuxième reprise de la poudre déféquée effectuée dans les mêmes conditions que précédemment, avec 1.250 cm³ d'ester acétique, a donné lieu au dépôt d'un produit blanc, après concentration jusqu'à début de trouble (50 cm³ environ).

Après quelques jours, on a recueilli les dépôts : on a obtenu ainsi un produit blanc jaunâtre qui a été abandonné à l'air.

Les liqueurs mères estéro acétiques avaient un volume de 200 cm³ et donnaient une déviation polarimétrique $\alpha = -10'$ ($l = 0,5$) ; concentrées jusqu'à début de trouble, elles ont laissé déposer par refroidissement, un produit blanc, adhérent à la paroi du flacon. Quelques jours après, le produit a été détaché, recueilli, ajouté au corps obtenu précédemment et abandonné à l'air.

Une troisième reprise de la poudre déféquée a été effectuée avec 2.000 cm³ d'ester acétique anhydre ; au cours de l'ébullition on a observé un dépôt d'eau dans le réfrigérant ; après filtration on a obtenu 2.000 cm³ de liqueur à peine teintée, donnant une déviation polarimétrique $\alpha = -2'$ ($l = 2,2$) ;

on peut donc considérer l'épuisement comme étant terminé. On a concentré la totalité du liquide estéro acétique jusqu'à début de trouble ; par refroidissement on a obtenu une nouvelle quantité d'un produit blanchâtre, qui a été recueilli.

Tous les produits ainsi obtenus pesaient globalement 5 g.,410 et se présentaient sous la forme d'une matière blanchâtre, non cristallisée, souillée par des grains jaunes hygroscopiques, à odeur de résine.

PURIFICATION DU PRODUIT. — Des essais de purification, tant avec l'ester acétique saturé d'eau qu'avec un mélange ester acétique saturé d'eau, 95 cm³ ; alcool à 92°, 5 cm³, ont conduit à l'obtention de 1 g.,860 de corps cristallisé ayant un pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = -70^\circ$, chiffre faible comparé à $[\alpha]_D = -82^\circ,63$, pouvoir rotatoire du picéoside hydraté. Le corps obtenu était donc impur ; on l'a traité en totalité par 30 cm³ d'alcool à 96° à l'ébullition ; la solution alcoolique filtrée, incolore, a cristallisé immédiatement. Le produit a été recueilli après quelques jours et lavé avec 10 cm³ d'alcool à 96° et 30 cm³ d'éther sulfurique : on a obtenu après exposition à l'air, 1 g.,036 de corps blanc, bien cristallisé, dont le pouvoir rotatoire déterminé en solution aqueuse a été trouvé $[\alpha]_D = -86^\circ,8$ ($p = 0$ g.,1525 ; $V = 10$ cm³ ; $l = 2$; $\alpha = -2^\circ39$) nombre très rapproché de 86,56 donné par J. RABATÉ pour le picéoside anhydre.

Le point de fusion instantané, déterminé au bloc de Maquenne est P.F. = + 195°.

Cet essai a donc conduit à l'obtention de 1 g.,045 de picéoside pur, anhydre, à partir de 1.000 g. de ramilles fraîches d'Épicéa. De plus, on a constaté qu'il était indispensable de purifier le produit brut par cristallisation dans l'alcool.

REPRISE DE LA POUDRE DÉFÉQUÉE PAR L'EAU. — La poudre traitée en vue de l'extraction du picéoside a été agitée avec 750 cm³ d'eau commune (1) ; après une macération de 24 heures, la liqueur a été filtrée et le résidu essoré ; le liquide obtenu, jaune d'or, neutre au tournesol, a été distillé en consistance de sirop clair. Celui-ci a été additionné de 500 cm³ d'alcool à 83° ; après 24 heures et filtration, le liquide hydro-alcoolique a été distillé et la solution aqueuse résiduelle a été

(1) De même que dans tous les cas décrits ultérieurement, nous employons l'eau commune, celle-ci favorisant l'élimination du plomb.

étendue à 100 cm³ avec de l'eau. 10 cm³ de cette liqueur aqueuse ont été étendus à 100 cm³, et sur cette dilution au dixième on a effectué une étude biochimique dont les résultats sont rapportés à 100 cm³ de la dilution.

Rotation initiale (l = 2)	— 4'
— après action de l'invertine	— 44'
— après action de l'émulsine	— 36'
Matières réductrices initiales, en glucose (pour 100 cm ³) .	0 g.,022
— — après action de l'invertine	0 g.,418 I = 594
— — après action de l'émulsine	0 g.,494 I = 571

Il s'est produit sous l'action de l'invertine un changement de rotation vers la gauche de 40', avec la formation concomitante de 0 g.,396 de matières réductrices exprimées en glucose ; à ces nombres correspond un indice 594, très rapproché de celui du saccharose (604) ; il va sans dire que nous ne pouvons préciser davantage : en effet, nous avons vu lors des études biochimiques concernant le *Taxus*, qu'il n'était pas possible de préciser si la liqueur extractive contenait du raffinose et du saccharose ou l'un de ces deux sucres, et cela par le simple examen des résultats fournis par l'invertine, le saccharose et le raffinose ayant des indices « invertine » très rapprochés. Seule l'extraction des principes permettra de résoudre cette question. Des résultats concernant l'action de l'invertine, il faut retenir que ce ferment a amené la formation de 0,396 $\times$ 10 = 3 g.,960 de matières réductrices, en ramenant la valeur à 100 cm³ de liqueur primitive.

En ce qui concerne l'émulsine, et en ramenant les résultats à 100 cm³ de liqueur non diluée, il s'est produit sous l'action de ce ferment un changement de rotation à droite de 1°20' correspondant à l'apparition de 0 g.,760 de matières réductrices exprimées en glucose, ce qui conduit à un indice de réduction enzymolytique de 571, très éloigné de l'indice du picéoside (230). Ce fait peut être expliqué en admettant que l'émulsine a agi, soit sur un hétéroside différent du picéoside, soit sur un mélange hétérosidique pouvant contenir du picéoside, soit sur du picéoside et un ose provenant du dédoublement d'un polyholoside préalablement hydrolysé en partie par l'invertine. Les considérations concernant cette dernière éventualité ont été exposées au cours des essais biochimiques effectués sur le *Taxus* (1).

(1) Page 57.

ESSAI II.

On avait observé dans l'Essai I (1), qu'au cours des traitements de la poudre déféquée par l'ester acétique anhydre à l'ébullition à reflux, de l'eau s'était déposée dans le réfrigérant ; cette eau ne pouvait provenir que de la poudre déféquée. En présence de ce fait, on a pensé que l'emploi d'un solvant miscible à l'eau, pour le traitement de la poudre déféquée, conduirait peut-être à un épuisement plus complet de la poudre.

290 g. de poudre déféquée neuve ont été traités par 2.500 cm³ d'acétone du commerce, à l'ébullition, pendant 30 minutes ; la liqueur verdâtre a été filtrée tiède, concentrée à 150 cm³ et transvasée bouillante dans un flacon ; le refroidissement n'a donné lieu à aucun trouble. Le lendemain, un sirop épais s'était déposé, la liqueur surnageante examinée au polarimètre donnait $\alpha = -50'$ ($l = 0,5$).

Quelques cm³ de liquide dilués avec de l'eau, donnaient un louche net par addition d'une solution de chromate de potassium à 10 g. p. 100 cm³, en milieu acétique (plomb).

La totalité de la liqueur acétonique, distillée en présence de carbonate de calcium, a donné un résidu aqueux.

La poudre déféquée, épuisée par l'acétone, a été reprise avec 1.000 cm³ d'ester acétique contenant un cinquième d'alcool à 83°. Après refroidissement et filtration, il a été obtenu 850 cm³ de liqueur verdâtre donnant une déviation polarimétrique $\alpha = -4'$ ($l = 0,5$). La totalité de la liqueur estéro acéto alcoolique, distillée jusqu'à trouble net, a fourni un vernis par refroidissement. La liqueur a été alors distillée à fond dans le ballon contenant le résidu aqueux provenant de la distillation de la reprise acétonique. Au résidu, il a été ajouté une solution aqueuse obtenue en lavant les flacons ayant contenu les reprises concentrées. Après filtration il a été obtenu 60 cm³ de solution de couleur marron, donnant une déviation polarimétrique $\alpha = -2^{\circ}30'$ ($l = 0,5$). En admettant que cette solution ne contienne que du picéoside, à la déviation polarimétrique lue correspond une teneur de 3 g.,46 en hétéroside anhydre, en prenant comme pouvoir rotatoire du picéoside anhydre $[\alpha]_D = -86^{\circ},56$. La liqueur était acide au tournesol, bien qu'elle ait été préparée en présence de carbonate de calcium. La liqueur donnait les réactions des sels de plomb.

(1) Page 82.

La totalité de la liqueur a été distillée à sec en présence de carbonate de calcium ; le résidu blanc jaunâtre a été traité par 60 cm³ d'alcool à 96° à l'ébullition. La liqueur alcoolique, jaune, a été filtrée, puis amorcée ; deux jours après il a été recueilli 1 g.,400 de produit cristallisé, qui purifié par recristallisation dans 20 cm³ d'alcool à 96° bouillant, a donné 0 g.,92 d'un corps parfaitement blanc, formé d'aiguilles soyeuses, visibles à l'œil nu.

Le pouvoir rotatoire déterminé en solution aqueuse a été trouvé

$$[\alpha]_D = -86^{\circ}7 \quad (\rho = 0 \text{ g.},2045 ; V = 10 \text{ cm}^3 ; l = 2 ; \alpha = -3^{\circ},33').$$

Le point de fusion déterminé au bloc de Maquenne est P.F. = + 195°.

Par le mode d'obtention du picéoside décrit dans cette expérience, on a obtenu 0 g.,92 d'hétéroside ; le rendement est donc peu différent de celui réalisé dans le premier Essai.

ESSAI III.

Les traitements successifs de la poudre déféquée par l'acétone et par un mélange estéro acéto alcoolique n'amenant pas une amélioration sensible dans le rendement en picéoside, on a effectué l'extraction de l'hétéroside en épuisant 390 g. de poudre déféquée, correspondant à 1.333 g. de ramilles fraîches d'Épicéa, trois fois avec 2.000 cm³ d'ester acétique à l'ébullition pendant 30 minutes ; par filtration des reprises, tiédies, on a obtenu trois liqueurs qui ont été traitées de la façon suivante :

1^{re} reprise. — La liqueur, verte, lévogyre $\alpha = -8'$ ($l = 0,5$), a été concentrée jusqu'à trouble net. Deux jours après on a examiné la reprise concentrée : un produit blanc s'était déposé, ce dernier examiné au microscope ne présentait aucune cristallisation.

2^e reprise. — La liqueur, verdâtre, faiblement lévogyre $\alpha = -2'$ ($l = 0,5$), a été concentrée. Après un repos de deux jours il y avait une gelée envahissant le liquide. Cette gelée, examinée au microscope, ne montrait pas d'éléments cristallisés.

3^e reprise. — La liqueur, incolore, ne donnait aucune déviation polarimétrique. Par concentration jusqu'à trouble net, on a obtenu, comme précédemment, une gelée envahissant le liquide concentré.

On a recueilli les produits directement, sans chercher à amener leur cristallisation, soit par amorçage, soit par addition d'eau. Après lavage avec 15 cm³ d'ester acétique et 30 cm³ d'éther et exposition à l'air, on a obtenu sensiblement 7 g. d'une masse blanchâtre, souillée par des grains jaunâtres hygroscopiques.

OBTENTION DU PRODUIT CRISTALLISÉ. — Le produit amorphe a été traité par l'alcool à 96° à l'ébullition, le solvant étant ajouté par petites portions jusqu'à dissolution complète ; il a été utilisé en totalité 60 cm³ d'alcool. On a ajouté à la solution 1 g. de noir animal et on a maintenu l'ébullition encore quelques minutes ; par filtration de la solution alcoolique bouillante, on a obtenu une liqueur jaune clair qui a cristallisé immédiatement. Deux jours après, le produit a été recueilli, lavé avec 10 cm³ d'alcool à 96° et 30 cm³ d'éther sulfurique ; après exposition à l'air, on a obtenu 2 g.,520 de produit parfaitement blanc et bien cristallisé.

Le pouvoir rotatoire déterminé en solution aqueuse a été trouvé

$$[\alpha]_D = -86^{\circ},8 \quad (p = 0 \text{ g.},211 ; V = 10 \text{ cm}^3 ; l = 2 ; \alpha = -3^{\circ},40).$$

Le point de fusion instantané déterminé au bloc de Maquenne est P.F. = + 195°.

En appliquant le mode d'obtention du picéoside décrit dans cette expérience, on a obtenu 1 g.,890 de picéoside anhydre, à partir de 1.000 g. de ramilles fraîches d'Épicéa.

ESSAI D'EXTRACTION DU SACCHAROSE.

Une étude biochimique (1) effectuée précédemment ayant montré que la poudre déféquée, déjà traitée dans le but d'obtenir le picéoside, devait contenir vraisemblablement du saccharose, on a tenté l'extraction de ce dernier.

690 g. de poudre déféquée, épuisés en vue de l'obtention du picéoside, ont été mis à macérer pendant 24 heures, avec 2.000 cm³ d'eau commune (2) ; puis la liqueur filtrée, jaune d'or, neutre au tournesol, a été distillée en présence de carbonate de calcium ; on a ainsi obtenu un sirop surmontant un dépôt abondant de sulfate de sodium anhydre ; le sirop,

(1) Page 84. On a montré au cours de l'examen des résultats de cet essai biochimique, qu'il était difficile de préjuger sur la nature du ou des sucres contenus, et que l'indication donnée n'était qu'une présomption.

(2) Voir remarque page 83.

chaud, a été additionné de 500 cm³ d'alcool à 95° ; après une ébullition de quelques minutes et un repos de 12 heures, on a filtré ; par distillation de la liqueur hydroalcoolique, on a obtenu 110 cm³ de liqueur aqueuse, orangé foncé, qui diluée au cinquième donnait une déviation polarimétrique $\alpha = -18'$ ($l = 0,5$). Cette liqueur donnait la réaction des sulfates ; la recherche des sels de plomb a été négative.

La liqueur mère a été additionnée d'une solution d'acétate de baryum afin de précipiter les sulfates (1). La liqueur privée de sulfates, et filtrée, a été triturée avec 50 g. de baryte hydratée ; le mélange s'étant pris en gelée, on a ajouté 80 cm³ d'eau distillée ; finalement, on a centrifugé et obtenu 150 cm³ de liqueur claire qui ont été additionnés de 4 volumes d'alcool à 95°, ce qui a amené la formation d'un précipité abondant ; après deux heures de contact, on a filtré, et lavé le précipité recueilli avec 100 cm³ d'alcool au même titre que celui du mélange précipitant ; finalement, le précipité barytique a été mis en suspension dans 150 cm³ d'eau, et soumis à l'action d'un courant de gaz carbonique en léger excès. Après filtration, ébullition et nouvelle filtration, on a obtenu 170 cm³ de liqueur aqueuse lévogyre $\alpha = -16$ ($l = 0,5$). La liqueur donnait un précipité abondant par addition d'acide sulfurique dilué, et ne réduisait pas la liqueur de Fehling directement, mais seulement après hydrolyse.

On a distillé la totalité de la liqueur à fond : on a obtenu un extrait jaune, transparent, qui a été repris par 100 cm³ d'alcool méthylique à l'ébullition, ce qui a rendu le résidu opaque ; la liqueur méthylique était incolore et dextrogyre $\alpha = +20'$ ($l = 0,5$). Une portion de la solution alcoolique, diluée avec de l'eau distillée précipitait par addition d'acide sulfurique dilué.

En présence de ce résultat peu encourageant, on a remis la solution méthylique au contact de l'extrait opaque du ballon et cette liqueur a été distillée à fond. L'extrait résiduel a été dissous dans 50 cm³ d'eau distillée ; à la solution obtenue on a ajouté 25 cm³ de solution aqueuse de sulfate de nickel (2) à 10 g. p. 100 cm³, ce qui a déterminé la précipitation complète

(1) L'addition d'acétate de baryum ne fait pas double emploi avec l'utilisation ultérieure de baryte hydratée ; en effet, celle-ci agissant sur le sulfate de sodium, amènerait la formation de soude libre, pouvant gêner les opérations qui suivront.

(2) On trouvera page 51 l'exposé des considérations qui m'ont amené à l'emploi du sulfate de nickel pour extraire le saccharose.

du baryum ; après filtration, la liqueur verte a été complétée à 500 cm³ par addition d'alcool à 95°, ce qui a produit une abondante précipitation. Après un repos de deux jours, on a filtré : la liqueur, verdâtre, était dextrogyre $\alpha = + 16'$ ($l = 0,5$). Quant au précipité vert recueilli, repris par l'eau, il ne s'y est dissous qu'en partie ; cette solution était lévogyre et précipitait par l'acétate de baryum en milieu azotique (présence de sulfates) ; le produit qui a été précipité par l'alcool était donc du sulfate de nickel mélangé à une matière lévogyre.

La liqueur alcoolique dextrogyre, distillée, a donné lieu à une précipitation à la température de l'ébullition. Après filtration, on a remis à distiller. Au cours de cette opération le même phénomène s'est produit deux fois, et on a chaque fois séparé le précipité formé. L'extract obtenu finalement a été repris par 20 cm³ d'alcool méthylique à l'ébullition, la solution a été complète ; la liqueur filtrée (afin d'éliminer des flocons blanchâtres) a été amorcée avec du saccharose ; la cristallisation a eu lieu au bout d'un laps de temps très court. Quatre jours après on a recueilli le produit, et obtenu, après lavage avec de l'alcool méthylique et exposition à l'air, 2 g.,290 de produit blanc souillé par une petite quantité de matière verte.

PURIFICATION. — Le corps obtenu précédemment a été repris par 20 cm³ d'alcool méthylique à l'ébullition. Après quelques minutes la dissolution ne se produisant pas, on a ajouté de l'eau goutte à goutte sans interrompre l'ébullition ; à la 22^e goutte, la solution étant complète, on a ajouté 0 g.,10 de noir animal, puis on a maintenu l'ébullition encore quelques minutes, et filtré ; le filtrat à peine verdâtre, amorcé avec du saccharose a cristallisé immédiatement. Trois jours après, on a recueilli, lavé avec 5 cm³ d'alcool méthylique et 10 cm³ d'éther sulfurique, et obtenu après dessiccation à l'air libre 1 g.,170 de produit blanc bien cristallisé, dont le pouvoir rotatoire déterminé en solution aqueuse a été trouvé

$$[\alpha]_D = + 66^{\circ},5 \quad (p = 0 \text{ g.},223 ; V = 10 \text{ cm}^3 ; l = 2 ; \alpha = + 2^{\circ}58').$$

On a donc obtenu 1 g.,170 de saccharose à partir d'environ 2.359 g. $\left(\frac{4.627 \times 690}{1.353} \right)$ de ramilles fraîches d'Épicéa.

CONCLUSIONS. — Mes recherches sur les ramilles fraîches d'Épicéa ont donc conduit aux résultats suivants :

En employant une poudre déféquée au sous acétate de

plomb, et en suivant le mode opératoire décrit dans l'Essai III, il a été possible d'obtenir facilement 1 g.,890 de picéoside anhydre pur à partir de 1.000 g. de ramilles fraîches. Ce rendement est donc intéressant, si on le compare à celui obtenu par Ch. TANRET (1), qui est de 0 g.,50 à partir de 1.000 g. de ramilles récoltées au début de mai.

D'autre part, on doit faire remarquer qu'avant son emploi, la poudre déféquée avait été conservée deux ans en sac de papier.

De plus, en partant de la poudre déféquée déjà traitée en vue de l'extraction du picéoside, on a obtenu 1 g.,170 de saccharose pur à partir de 2.359 g. de ramilles fraîches, et cela, par l'application de la technique mise au point au cours de recherches effectuées sur les ramilles d'If (2).

(1) *Loc. cit.*, page 78.

(2) Voir page 51.

CHAPITRE VIII.

Essais sur l'*Aucuba* et le Plantain lancéolé.

Les organes végétatifs de l'*Aucuba* et du Plantain contiennent un hétéroside, l'*aucuboside* (aucubine), découvert par Em. BOURQUELOT et H. HÉRISSEY (1), et isolé des feuilles de diverses espèces d'*Aucuba* par C. LEBAS (2). H. HÉRISSEY et C. LEBAS (3) ont montré que l'*aucuboside* existait dans plusieurs espèces du genre *Garrya*. Puis L. BOURDIER (4) a retrouvé l'*aucuboside* dans plusieurs espèces du genre *Plantago*, c'est ainsi qu'il a obtenu cet hétéroside à l'état pur à partir des graines sèches de *Plantago lanceolata* L. et des racines fraîches de *Plantago major* L. et de *P. media* L. et qu'il a montré la présence de cet hétéroside dans *Plantago Cynops* L., *P. Psyllium* et *P. arenaria* Walds. et Kit. ; par la suite H. HÉRISSEY et M. GRAVOT (5) ont extrait l'*aucuboside* de *P. maritima* L., et ont indiqué la présence de cet hétéroside dans *P. carinata* Schrad.

L'*aucuboside* a encore été trouvé dans un grand nombre de plantes. Dans le *Melampyrum arvense* L., par M. BRIDEL et M. BRAECKE (6) ; dans d'autres espèces du genre *Melampyrum*, par M. BRAECKE (7) ; dans les graines de *Veronica hederæfolia*

(1) Em. BOURQUELOT et H. HÉRISSEY. — Sur un glucoside nouveau, l'*aucubine*, retiré des graines d'*Aucuba japonica* L. ; *C. R. Soc. Biol.*, 1902, **54**, 695 ; *C. R. Ac. Sc.*, 1902, **134**, 1441.

(2) C. LEBAS. — Sur la présence d'*aucubine* dans diverses variétés d'*Aucuba japonica* L. ; *Journ. Pharm. et Chim.*, 1909, (6), **30**, 390.

(3) H. HÉRISSEY et C. LEBAS. — Présence de l'*aucubine* dans plusieurs espèces du genre *Garrya* ; *Journ. Pharm. et Chim.*, 1910, (7), **2**, 490.

(4) L. BOURDIER. — Sur la présence de l'« *aucubine* » dans les différentes espèces du genre *Plantago* ; *Journ. Pharm. et Chim.*, 1907, (6), **26**, 254.

(5) H. HÉRISSEY et M. GRAVOT. — Présence de stachyose (mannéotétrose) et d'*aucuboside* (aucubine) dans les *Plantago maritima* L. et *P. carinata* Schrad. ; *Journ. Pharm. et Chim.*, 1935, (8), **22**, 537.

(6) M. BRIDEL et M. BRAECKE. — Sur la présence de mélampyrite et d'*aucubine* dans les tiges foliées du *Melampyrum arvense* L. ; *Journ. Pharm. et Chim.*, 1922, (7), **25**, 449.

(7) M. BRAECKE. — Sur la présence d'*aucubine* et de mélampyrite dans plusieurs espèces de *Mélampyres* ; *Bull. Soc. Chim. biol.*, 1923, **5**, 207.

L., par C. CHARAUX (1) ; dans les tiges de foliées de *Rhinanthus Crista-Galli* L., par M. BRAECKE (2) ; finalement, dans le *Lathræa Clandestina* L., par M. BRIDEL (3).

Les techniques pour extraire l'aucuboside sont assez nombreuses. Elles peuvent se résumer de la manière suivante :

1) Le mode d'extraction indiqué par Em. BOURQUELOT et H. HÉRISSEY consiste à traiter la matière végétale par l'alcool bouillant. Les colatures sont distillées à fond, puis l'extrait est repris par l'eau. La solution aqueuse ainsi obtenue est additionnée de levure de bière afin de détruire le saccharose et les sucres réducteurs contenus dans la liqueur. La fermentation étant terminée, la liqueur est portée à l'ébullition, décolorée par le noir animal et concentrée en consistance d'extrait sous pression réduite. L'extrait résiduel est repris par l'alcool à 95°, en quantité ménagée et à chaud ; la solution alcoolique laisse déposer après amorçage et refroidissement de l'aucuboside, qui est purifié par recristallisation dans l'alcool.

2) Une autre méthode repose sur le traitement direct de l'extrait alcoolique par des solvants ayant une composition très variée : ester acétique hydraté contenant 5 p. 100 d'alcool à 95° ; acétone contenant de l'eau dans des proportions de 2 à 10 p. 100. Les solvants cités, chargés d'hétéroside, peuvent laisser déposer directement l'aucuboside, sinon ils sont distillés à fond, l'extrait résiduel est repris par l'alcool et la solution alcoolique est additionnée, s'il y a lieu, d'éther sulfurique.

3) Par le procédé à la magnésie qui avait permis à M. BRIDEL, C. CHARAUX et J. RABATÉ (4) d'extraire l'hétéroside de l'*Amelanchier vulgaris* Moench., M. BRIDEL est arrivé très facilement à obtenir des quantités importantes d'aucuboside, à partir du *Lathræa Clandestina* L., (5), alors que les autres

(1) C. CHARAUX. — Sur la présence de l'aucubine dans les graines de *Veronica hederæfolia* L. ; *Bull. Soc. Chim. biol.*, 1922, **4**, 568.

(2) M. BRAECKE. — Sur la présence d'aucubine et de mannite dans les tiges foliées du *Rhinanthus Crista-Galli* L. ; *Bull. Soc. Chim. biol.*, 1923, **5**, 258.

(3) M. BRIDEL. — Recherches sur les variations de coloration des plantes au cours de leur dessiccation. Le glucoside du *Lathræa Clandestina* L. est l'aucuboside (aucubine) ; *Bull. Soc. Chim. biol.*, 1929, **11**, 620.

(4) M. BRIDEL, C. CHARAUX et J. RABATÉ. — Sur l'améliarioside, nouveau glucoside de l'écorce de l'*Amelanchier vulgaris* Moench. ; *Bull. Soc. Chim. biol.*, 1928, **10**, 1111.

(5) *Loc. cit.*, page 92.

méthodes utilisées par cet auteur ne l'avaient conduit qu'à l'obtention de quelques centigrammes d'hétéroside. La méthode indiquée consiste à additionner la liqueur extractive de *Lathraea*, de magnésie calcinée ; la bouillie obtenue est séchée dans le vide sulfurique ; puis la masse est pulvérisée et épuisée par l'alcool à 95° à l'ébullition ; les liqueurs alcooliques concentrées laissent déposer l'aucuboside cristallisé qui est purifié par recristallisation dans l'acétone contenant 2 p. 100 d'eau.

4) Enfin, la méthode imaginée par H. HÉRISSEY, utilisée tout au cours de ce Travail, a conduit cet auteur à l'isolement de l'aucuboside du *P. maritima* (1).

PROPRIÉTÉS DE L'AUCUBOSIDE. — Le pouvoir rotatoire de l'aucuboside est $[\alpha]_D = -164^{\circ},9$ pour le produit hydraté et $[\alpha]_D = -174^{\circ},4$ pour le produit anhydre.

L'aucuboside hydrolysé par l'acide sulfurique dilué au bain-marie bouillant donne naissance à un produit brun noir insoluble dans l'eau. Ce fait a été utilisé par C. LEBAS (2), pour doser l'aucuboside. Le précipité s'obtient aussi en hydrolysant une solution d'aucuboside par l'émulsine.

Il semble exister une différence entre les précipités noirs ainsi obtenus, si on s'en rapporte à C. CHARAUX (3) qui a indiqué une réaction colorée de l'aucuboside et au sujet de laquelle il signale cette différence : « En chauffant une trace « de cristal (1 milligramme suffit) dans un tube avec 5 cm³ « d'alcool et 1 goutte d'acide chlorhydrique, il se développe « une coloration bleue qui persiste très longtemps. Cette coloration se forme également avec le dépôt brun noir provenant de l'action de l'émulsine, mais elle ne se produit pas « avec le dépôt bleu noir obtenu dans l'hydrolyse avec les « acides ».

L'hydrolyse fermentaire de l'aucuboside donne 56 p. 100 de substance réductrice.

Les essais que j'ai effectués en vue d'appliquer la méthode plombique pour extraire l'aucuboside ont porté sur les feuilles d'*Aucuba japonica* et les racines du *Plantago lanceolata*.

(1) *Loc. cit.*, page 91.

(2) C. LEBAS. — Recherches sur l'aucubine ; *Th. Doct. Univ. (Pharmacie)*, Paris, 1911.

(3) *Loc. cit.*, page 92.

PARAGRAPHE I.

Essai sur les feuilles d'*Aucuba japonica* L.

Les feuilles récoltées à l'hôpital Saint-Antoine (Paris), le 3 novembre 1932, pesaient 698 g.. La stabilisation et les épauissements ont été effectués avec 5.000 cm³ d'alcool à 89°. Par distillation à fond, les liqueurs hydroalcooliques ont fourni un extrait pesant 80 g., qui a été repris par l'eau, de façon à obtenir, après filtration et lavage, 698 cm³ de solution aqueuse représentant 698 g. de feuilles d'*Aucuba*.

Des essais ont montré qu'il était nécessaire d'employer 0 cm³,5 d'extrait de Saturne pour déféquer 2 cm³ de solution extractive.

Sur une portion de la liqueur extractive, on a fait agir successivement l'invertine, et l'émulsine. Les résultats obtenus, consignés ci-dessous, sont rapportés à 100 cm³ de solution représentant 100 g. de feuilles fraîches.

Rotation initiale (l = 2).....	— 13°40'
— après action de l'invertine.....	— 16°12'
— après action de l'émulsine (6 jours).....	— 8°
Matières réductrices initiales, en glucose (pour 100 cm ³)..	0 g.,948
— — après action de l'invertine.....	2 g.,488 I = 607
— — après action de l'émulsine.....	3 g.,970 I = 180

Il s'est donc produit par l'action de l'invertine un changement de rotation vers la gauche de 2°32' correspondant à la formation de 1 g.,540 de matières réductrices, ce qui conduit à un indice 607, identique à celui du saccharose. Les feuilles utilisées dans cet essai contenaient donc 1 g.,463 (1,540 × 0,95) de saccharose pour 100 g.

Sous l'action de l'émulsine, il s'est fait un changement de rotation vers la droite de 8°12' correspondant à la formation de 1 g.,482 de substance réductrice exprimée en glucose, ce qui conduit à un indice de réduction enzymolytique 180, sensiblement différent de l'indice de l'aucuboside (144). Il semble que cet écart soit le résultat des erreurs inhérentes aux conditions expérimentales. En effet, la liqueur hydrolysée par l'émulsine ayant une teinte foncée, et cela, bien qu'elle ait été déféquée, la lecture polarimétrique a été effectuée avec un tube de 0 dm.,5. D'autre part, le dosage des corps réducteurs, afin de rester dans les limites de la table de Bertrand, a été

opéré sur une prise d'essai ayant un faible volume. Finalement, il ressort de ce qu'on vient d'indiquer que tous les résultats expérimentaux ont été multipliés par des coefficients élevés, il en a donc été de même pour les erreurs possibles.

Quoiqu'il en soit, en se basant uniquement sur le changement de rotation vers la droite ($8^{\circ}12'$), 100 g. de feuilles contenaient 2 g.,107 ($0,257 \times 8,2$) d'aucuboside. En effet, on sait que l'aucuboside donne par hydrolyse fermentaire 56 p. 100 de glucose et que l'indice enzymolytique est 144 ; un retour de 1° vers la droite correspond alors à l'hydrolyse par l'émulsine de 0 g.,257 $\left(\frac{0,144 \times 100}{56} \right)$ d'aucuboside contenu dans 100 cm³ de solution aqueuse.

Si on se base sur la quantité de substance réductrice formée par l'action de l'émulsine (1 g.,482), on trouve que 100 g. de feuilles étudiées contenaient 2 g.,646 $\left(\frac{1,482 \times 100}{56} \right)$ d'aucuboside.

Pour calculer le rendement de l'extraction, on utilisera ultérieurement la valeur moyenne des deux quantités dont le calcul vient d'être indiqué soit 2 g.,376 $\left(\frac{2,646 + 2,107}{2} \right)$.

OBTENTION D'UNE POUDRE DÉFÉQUÉE. — On a opéré sur 594 cm³ de solution extractive représentant 594 g. de feuilles fraîches d'*Aucuba*. On a mélangé dans l'ordre suivant :

Solution extractive	594 cm ³
Extrait de Saturne $\frac{594 \times 0,5}{2} = 148,5$	148 cm ³
Sulfate de sodium effleuri	594 g.
Carbonate de calcium $\frac{594}{4} = 148,5$	148 g.

Après dessiccation à l'air jusqu'à obtention d'une masse ne variant plus de poids, on a obtenu, après pulvérisation de cette dernière, 882 g. de poudre blanc crème, représentant 594 g., c'est-à-dire 0,7 fois $\left(\frac{594}{882} \right)$ environ son poids de feuilles d'*Aucuba*. La poudre a été mise en sac de papier.

TRAITEMENT DE LA POUDRE DÉFÉQUÉE. — Cinq années après la mise en sac, la poudre déféquée a été traitée de la manière suivante :

La totalité de la poudre déféquée a été épuisée à deux repri-

ses par 2.500 cm³ chaque fois d'un mélange contenant pour 100 cm³ : ester acétique, 80 cm³ ; alcool à 83°, 20 cm³, à l'ébullition à reflux, pendant 30 minutes. Les reprises filtrées bouillantes, à peine teintées, ont été réunies dans un ballon et distillées jusqu'à obtention d'un liquide résiduel ayant un volume de 500 cm³ environ ; à ce moment, la liqueur était trouble et un vernis s'était déposé sur la paroi du ballon. Le lendemain, le vernis était envahi par un produit cristallisé dont on a recueilli la partie facile à détacher de la paroi du ballon. Le corps obtenu était souillé par une matière jaunâtre. Le tout a été abandonné à l'air.

Au cours des deux reprises de la poudre déféquée, un produit ayant la consistance d'un extrait ferme s'est formé, qui adhérerait fortement à la paroi du ballon où a eu lieu le traitement de la poudre déféquée. Celle-ci a été séparée de l'extrait et ce dernier a été repris par 500 cm³ du solvant alcool ester acétique à l'ébullition, pendant 30 minutes ; après filtration et concentration dans le ballon où les reprises précédentes ont été distillées, on a obtenu un produit cristallisé.

Afin de réaliser un épuisement plus complet de la poudre déféquée, — celle-ci ayant un poids important, — on l'a divisée en trois parties, et chaque portion a été traitée par 1.200 cm³ de mélange alcool ester acétique à l'ébullition, pendant 30 minutes. Les liqueurs filtrées bouillantes, et concentrées dans le ballon déjà utilisé à cet effet ont fourni un produit cristallisé.

L'aucuboside brut obtenu au cours des opérations venant d'être indiquées, était souillé par une matière jaunâtre et pesait globalement 23 g. Le corps brut a été purifié en le reprenant par 130 cm³ d'alcool à 92° à chaud, en présence de 1 g.,50 de noir animal ; après filtration, lavage du ballon et du filtre avec 20 cm³ d'alcool à 92° bouillant, on a obtenu une liqueur jaune clair, qui, amorcée, a laissé déposer un produit cristallisé. Ce dernier a été recueilli 15 jours après ; on a récolté ainsi, après lavage avec 20 cm³ d'alcool à 92° et 40 cm³ d'éther, un corps cristallisé, parfaitement blanc, pesant 9 g.,10 après exposition à l'air, dont le pouvoir rotatoire déterminé en solution aqueuse a été trouvé :

$[\alpha]_D = -165^\circ$ ($p = 0$ g.,222 ; $V = 10$ cm³ ; $l = 2$; $\alpha = -7^\circ 20'$)

valeur aussi rapprochée que possible de $164^\circ,9$, pouvoir rotatoire de l'aucuboside hydraté.

Une trace du produit extrait donnait la réaction colorée de C. CHARAUX (1).

La liqueur alcoolique séparée de l'aucuboside avait un volume de 150 cm³ et donnait une déviation polarimétrique $\alpha = -2^{\circ}38'$ ($l = 0,5$) ; les 150 cm³ de solution ont été concentrés à 50 cm³ environ et amorcés après le refroidissement. Après quelques jours le produit déposé a été recueilli ; on a obtenu ainsi, après lavage à l'alcool et à l'éther, un corps parfaitement blanc et bien cristallisé pesant 1 g.,750 après exposition à l'air ; le pouvoir rotatoire de l'hétéroside déterminé en solution aqueuse a été trouvé :

$$[\alpha]_D = -166^{\circ},2 \quad (p = 0 \text{ g.},2185 ; V = 10 \text{ cm}^3 ; l = 2 ; \alpha = -7^{\circ}16').$$

On avait donc affaire à de l'aucuboside pur, dont on a obtenu en totalité, 10 g.,850 (9,100 + 1,750).

Les liqueurs alcooliques séparées de l'aucuboside purifié et de l'aucuboside provenant de la reprise par l'alcool de l'extract formé au cours de la concentration des liqueurs alcoolico-estéro-acétiques ont été réunies et distillées à fond ; le résidu obtenu a été repris par l'eau distillée de façon à avoir 50 cm³ de solution, cette dernière précipitait nettement par le ferrocyanure de potassium en milieu acétique (plomb), et donnait une coloration rouge bordeaux par addition de perchlorure de fer dilué au dixième (acétates).

Sur une dilution au tiers de la solution aqueuse, on a fait agir l'invertine. Les résultats indiqués ci-dessous sont rapportés à 100 cm³ de liqueur non diluée.

Au départ :

Déviation ($l = 2$)	— $32^{\circ}12'$
Sucre réducteur (pour 100 cm ³).....	0 g.,078

Après action de l'invertine :

Déviation	— $35^{\circ}12'$
Sucre réducteur	1 g.,818

Il s'est donc produit par l'action de l'invertine un changement de rotation vers la gauche de 3° correspondant à la formation de 1 g.,740 de substance réductrice, ce qui conduit à un indice 580 très rapproché de celui du saccharose. La liqueur étudiée contenait donc 1 g.,653 ($1,740 \times 0,95$) de saccharose pour 100 cm³.

(1) *Loc. cit.*, page 92.

Extraction du saccharose.

La poudre déféquée traitée en vue de l'obtention de l'aucuboside a été mise à macérer avec 1.500 cm³ d'eau commune (afin de favoriser l'élimination du plomb). Après 24 heures de contact, on a filtré et obtenu 1.200 cm³ de solution jaune clair, qui ont été abandonnés au repos pendant 48 heures et filtrés à nouveau. La liqueur a été distillée, on a obtenu ainsi un sirop surnageant à du sulfate de soude ; le tout a été additionné de 500 cm³ d'alcool à 95°, et on a porté le mélange à l'ébullition pendant quelques minutes. Après deux jours, on a filtré, et la liqueur hydroalcoolique a été distillée jusqu'à obtention d'une liqueur aqueuse que l'on a étendue à 100 cm³ avec de l'eau. La solution obtenue ne donnait ni les réactions des sulfates ni les réactions des sels de plomb. La liqueur a été triturée avec 50 g. de baryte hydratée ; après filtration et lavage, on a obtenu 150 cm³ de liqueur jaune ; cette dernière a été additionnée de 3 volumes d'alcool à 95°, ce qui a amené la formation d'un précipité abondant que l'on a recueilli une heure après, et lavé avec 100 cm³ d'alcool au même titre que celui du mélange précipitant. Le complexe barytique ainsi obtenu a été mis en suspension dans 150 cm³ d'eau et décomposé par le gaz carbonique en léger excès, on a filtré, porté à l'ébullition, filtré à nouveau, et recueilli finalement, 174 cm³ de liqueur jaune, donnant une déviation polarimétrique $\alpha = + 20'$ ($l = 0,5$), ce qui conduit à une teneur en saccharose de $g., 745 \left(0,333 = \frac{66,4 \times 0,5 \times X}{174} \right)$ en admettant que la solution ne contienne que du saccharose. En rapportant à la quantité calculée devant être contenue dans la poudre déféquée soit 6 g.,290 $\left([(1,463 \times 5,94) - 0,826] \frac{12}{15} \right)$, déduction faite de la quantité de saccharose 0 g.,826 $\left(\frac{1,653}{2} \right)$ voir p. 97) contenue dans les liqueurs alcooliques séparées de l'aucuboside, et en tenant compte de la perte due à la macération aqueuse de la poudre déféquée (en effet, la poudre avait été mise à macérer avec 1.500 cm³ d'eau, et on a recueilli 1.200 cm³ de liqueur) ; on voit que le taux d'entraînement du saccharose par la baryte, n'a été que de 27,7 p. 100 $\left(\frac{1,745}{6,290} \times 100 \right)$ (1). La liqueur ne réduisait pas directement la liqueur de Fehling,

(1) A ce sujet, voir page 48.

et précipitait par addition d'acide sulfurique dilué (baryum). La totalité de la liqueur dextrogyre a été concentrée à 50 cm³ environ, et additionnée après refroidissement de solution aqueuse de sulfate de nickel à 10 g. p. 100 jusqu'à séparation nette du précipité de sulfate de baryum. Après centrifugation, la liqueur séparée du sulfate de baryum a été additionnée de 4 volumes d'alcool à 95°, et le mélange a été abandonné au repos ; après 48 heures, un dépôt vert s'était formé, on a filtré et obtenu une liqueur jaune verdâtre que l'on a distillée ; à la température de l'ébullition, un trouble s'est formé ; on a filtré et poursuivi la distillation de la liqueur, à fond, sous pression réduite. L'extrait résiduel a été repris par 20 cm³ d'alcool méthylique à l'ébullition ; la dissolution de l'extrait étant complète, on a filtré bouillant dans un tube à essai, on a lavé le ballon et le filtre avec 5 cm³ d'alcool méthylique ; la liqueur filtrée, vert jaunâtre, a été amorcée avec du saccharose ; le lendemain un produit cristallisé s'était formé ; ce dernier a été recueilli quelques jours après. On a obtenu ainsi un produit blanc jaunâtre, qui a été repris par 15 cm³ d'alcool méthylique à l'ébullition ; sans interrompre l'ébullition, on a ajouté de l'eau goutte à goutte, à la 18^e goutte, la solution étant complète on a ajouté 0 g.,20 de noir animal, puis filtré bouillant ; la liqueur filtrée, incolore, a été amorcée. La cristallisation a débuté immédiatement. Après quelques jours, on a recueilli le produit et obtenu, après lavage, avec 10 cm³ d'alcool méthylique et 15 cm³ d'éther, un corps parfaitement blanc, pesant 0 g.,790 après exposition à l'air. Le pouvoir rotatoire de ce produit déterminé en solution aqueuse a été trouvé :

$$[\alpha]_D = + 66^{\circ},15 \quad (p = 0 \text{ g.},1990 ; V = 10 \text{ cm}^3 ; l = 2 ; \alpha = + 2^{\circ}38').$$

On avait donc affaire à du saccharose pur.

CONCLUSIONS. — Dans cet essai, il a donc été possible, en utilisant une poudre déféquée plombique conservée en sac de papier depuis cinq années, d'obtenir facilement 10 g.,850 d'aucuboside pur à partir de 594 g. de feuilles fraîches d'*Aucuba*, soit pour 100 g., 1 g.,826 $\left(\frac{10,850}{5,94}\right)$ ce qui correspond à un rendement de 76 p. 100 $\left(\frac{1,825}{2,376} \times 100\right)$ en envisageant la teneur moyenne calculée d'après les résultats numériques obtenus dans les essais biochimiques.

En employant la même poudre déféquée que celle traitée pour l'isolement de l'aucuboside, on a obtenu 0 g.,790 de saccharose pur, en utilisant la technique mise au point antérieurement (1).

PARAGRAPHE II.

Essai sur les racines de Plantain lancéolé, *Plantago lanceolata* L.

Les racines de Plantain lancéolé récoltées le 5 octobre 1935 à Saulieu (Côte-d'Or), pesaient 634 g.. La stabilisation et les épuisements ont été effectués avec 5.000 cm³ d'alcool à 81°. Par distillation des colatures, on a obtenu 445 cm³ de liquide aqueux résiduel, ce dernier purifié par agitation avec du toluène suivi d'un repos de 24 heures, a donné finalement 435 cm³ de solution extractive, marron foncé, correspondant à 619 g. $\left(\frac{634 \times 435}{445}\right)$ de racines.

Des essais ont montré qu'il était nécessaire d'employer 0 cm³,10 de sous-acétate de plomb pour déféquer complètement un cm³ de liqueur extractive.

Sur une portion de solution extractive diluée de façon à ce que 100 cm³ représentent 100 g. de racines, on a effectué une étude biochimique. Les résultats consignés ci-dessous sont rapportés à 100 cm³ de la nouvelle solution représentant 100 g. de racines fraîches de Plantain.

Rotation initiale (l = 2).....	+ 2°18'
— après action de l'invertine	+ 1° 4'
— après action de l'émulsine	+ 2°40'
Matières réductrices initiales, en glucose (pour 100 cm ³)..	0 g.,348
— — après action de l'invertine	1 g.,078 I = 592
— — après action de l'émulsine	1 g.,548 I = 293

Il s'est donc produit par l'action de l'invertine un changement de rotation vers la gauche de 1°14' correspondant à la formation de 0 g.,730 de matières réductrices, ce qui conduit à un indice 592.

L'action de l'émulsine a donné lieu à un changement de rotation vers la droite de 1°36' avec formation de 0 g.,470 de substance réductrice exprimée en glucose, ce qui donne un

(1) Voir page 51.

indice de réduction enzymolytique 293 très différent de celui de l'aucuboside (144).

De cette étude biochimique il ressort :

1) Que la liqueur soumise à l'action des ferments est toujours restée nettement dextrogyre durant l'action de l'invertine et de l'émulsine.

2) Que l'émulsine a agi vraisemblablement sur un mélange d'aucuboside et de polyholoside, devant être le stachyose, dont la présence dans les Plantaginacées a été signalée pour la première fois par M. HÉRISSEY et M. GRAVOT (1), qui ont extrait ce sucre des racines de *P. maritima* L. et de *P. carinata* Schrad.

Cette hypothèse concernant la présence de stachyose dans les racines de *P. lanceolata* expliquerait le fait d'avoir trouvé un « indice émulsine » élevé dans la présente étude biochimique, et ne serait pas incompatible avec l'« indice invertine », 592, l'indice de réduction enzymolytique correspondant à l'action de l'invertine sur une solution aqueuse de stachyose, calculé d'après les données de VINTILESCO (2), étant 553. La présence de stachyose ou tout au moins d'un polyholoside dans les Plantaginacées, au sujet de laquelle MM. HÉRISSEY et GRAVOT concluaient en ces termes : « Il serait sans doute « intéressant de rechercher ce sucre dans d'autres espèces de la même famille », nous semble confirmée, non seulement par les résultats de la présente étude biochimique, mais aussi par les résultats des études biochimiques effectuées par L. BOURDIER (3) sur différentes espèces de *Plantago*, d'après les données expérimentales de cet auteur, j'ai calculé les indices de réduction enzymolytique concernant l'action de l'émulsine.

<i>Plantago major</i> L. — Racines.....	I = 412
<i>Plantago major</i> L. — Inflorescences incomplètement fructifiées	I = 254
<i>Plantago media</i> L. — Feuilles	I = 302
<i>Plantago media</i> L. — Racines	I = 447
<i>Plantago media</i> L. — Inflorescences incomplètement fructifiées	I = 387
<i>Plantago lanceolata</i> L. — Feuilles	I = 218
<i>Plantago lanceolata</i> L. — Racines (15 juillet 1907).....	I = 538
<i>Plantago lanceolata</i> L. — Graines sèches	I = 337
<i>Plantago Psyllium</i> L. — Graines sèches	I = 1134
<i>Plantago Cynops</i> L.	I = 453
<i>Plantago arenaria</i> Waldst. et Kit.	I = 209

(1) *Loc. cit.*, page 91.

(2) J. VINTILESCO. — Etude de l'action des ferments sur le stachyose ; *Journ. Pharm. et Chim.*, 1909, (6), **30**, 167.

(3) *Loc. cit.*, page 91.

Les indices sont donc tous différents de celui de l'aucuboside et tous plus élevés.

L. BOURDIER (1) a extrait du saccharose des graines de *Plantago lanceolata*, ce fait n'est pas incompatible avec la présence de stachyose ; c'est ainsi que j'ai isolé du saccharose des rameaux feuillus de *Taxus* (2) qui se trouve dans ces organes à côté du raffinose.

3) Que la liqueur étudiée contenait au moins 0 g.,411 (0,257 $\times$ 1,6) d'aucuboside pour 100 cm³, et cela d'après le changement de rotation observé par l'action de l'émulsine.

OBTENTION D'UNE POUDRE DÉFÉQUÉE. — On a opéré sur 360 cm³ de solution extractive correspondant à 512 grammes $\left(\frac{619 \times 360}{435} \right)$ de racines fraîches de *Plantago lanceolata*.

On a mélangé dans l'ordre suivant :

Solution extractive	360 cm ³
Extrait de Saturne 360 $\times$ 0,1 = 36.....	36 cm ³
Sulfate de sodium effleuri	250 g.
Carbonate de calcium	36 g.

Après dessiccation à l'air, on a obtenu 306 g. de poudre de couleur jaune clair, qui ont été conservés en sac de papier.

TRAITEMENT DE LA POUDRE DÉFÉQUÉE. — Le traitement de la poudre déféquée a été effectué deux années après sa préparation. On a d'abord opéré ainsi qu'il a été indiqué pour les feuilles d'Aucuba (reprise de la poudre déféquée par le mélange alcool ester acétique). La concentration des reprises alcoolo-estéro-acétiques n'a pas conduit à l'obtention d'aucuboside. On a obtenu un résultat identique en distillant à fond les reprises alcoolo-estéro-acétiques et en reprenant le résidu résultant de cette opération par des quantités ménagées d'alcool à 92° à chaud.

TRAITEMENT DE LA POUDRE DÉFÉQUÉE PAR L'ALCOOL. — La poudre déféquée qui a été traitée préalablement par le mélange alcool et ester acétique dans le but d'obtenir l'aucuboside a été reprise par 1.300 cm³ d'alcool à 85° à l'ébullition, pendant 20 minutes. La liqueur filtrée après refroidissement, jaune mar-

(1) L. BOURDIER. — Recherche biochimique des glucosides dans le Plantain (Aucubine) et dans la Verveine (Verbénaline). *Th. Doct. Univ. (Pharmacie)*, Paris, 1908.

(2) Voir page 66.

ron, avait un volume de 1.200 cm³ et donnait une déviation polarimétrique $\alpha = + 12'$ ($l = 0,5$). La liqueur alcoolique a été distillée. On a obtenu finalement 68 cm³ de liqueur aqueuse résiduelle, dont un cm³ dilué au cinquième donnait une déviation polarimétrique $\alpha = + 24'$ ($l = 0,5$). La solution aqueuse non diluée, traitée par la baryte et le sulfate de nickel, en suivant le mode opératoire indiqué pour extraire le saccharose, n'a pas conduit à l'obtention de ce dernier. Ce résultat semble confirmer que la liqueur aqueuse étudiée, dont la déviation polarimétrique dextrogyre était notable, ne contenait pas de saccharose, mais un polyholoside, et à ce sujet, on a signalé que la méthode au sulfate de nickel ne permettait pas d'extraire le raffinose, sucre polyholosidique.

CONCLUSIONS. — Dans ce paragraphe concernant les racines de Plantain lancéolé, il n'a pas été possible d'obtenir d'aucuboside par l'emploi d'une poudre déféquée plombique. D'après les résultats de l'étude biochimique, les racines utilisées ne contenaient qu'une faible quantité d'hétéroside ; de plus les résultats de l'étude biochimique nous ont conduit à soupçonner la présence d'un polyholoside dans les racines de *P. lanceolata*, et cette hypothèse a trouvé une confirmation partielle dans le fait qu'il n'a pas été obtenu de saccharose à partir de ces organes végétaux, et cela bien que l'on ait utilisé la méthode au sulfate de nickel mise au point dans ce travail.

CHAPITRE IX.

Essais sur le Gaillet vrai, *Galium verum* L.

Cette plante renferme un hétéroside, l'*aspéruloside*, dont la découverte est due à M. HÉRISSEY (1) qui l'a isolé pour la première fois de l'Aspérule odorante ; en ce qui concerne cette dernière, Em. BOURQUELOT et H. HÉRISSEY (2) avaient indiqué, à la suite de divers essais biochimiques, la présence dans cette espèce de plusieurs principes hétérosidiques. M. HÉRISSEY ayant obtenu l'aspéruloside, détermina ses propriétés, et montra alors que l'hydrolyse de cet hétéroside par les acides donne lieu à la formation d'un volumineux précipité noir brun, insoluble dans l'eau, rappelant beaucoup celui que fournit l'*aucuboside*, avec la seule différence, que la formation du précipité noir brun en ce qui concerne l'hydrolyse de l'aspéruloside est précédée par une belle couleur verte de la liqueur. A la suite de cette constatation, M. HÉRISSEY (3) institua une méthode de recherche facile de l'aspéruloside chez les végétaux, basée sur la réaction d'hydrolyse venant d'être indiquée ; cette méthode permit à cet auteur de soupçonner la présence de l'aspéruloside dans un certain nombre de plantes appartenant aux Cinchonées, aux Coffées et aux Rubiées ; mais à cette méthode, M. HÉRISSEY apporta la restriction suivante : « Cette réaction
« ne saurait, à juste titre, être considérée comme spécifique
« de ce principe, car on peut imaginer qu'il existe dans les
« végétaux des glucosides différents, susceptibles de la fournir
« également, mais on est en droit, en tout cas, d'affirmer avec

(1) H. HÉRISSEY. — Sur la composition chimique de l'Aspérule odorante. Extraction et propriétés d'un nouveau glucoside, l'aspéruloside ; *Bull. Soc. Chim. biol.*, 1925, **7**, 1009.

(2) Em. BOURQUELOT et H. HÉRISSEY. — Présence dans le Mélilot et l'Aspérule odorante de glucosides fournissant de la coumarine sous l'action hydrolysante de l'émulsine ; *Journ. Pharm. et Chim.*, 1920, (7), **22**, 289.

(3) H. HÉRISSEY. — Sur la recherche de l'aspéruloside dans les végétaux. Extraction de ce glucoside du *Galium Aparine* L. ; *Bull. Soc. Chim. biol.*, 1926, **8**, 489.

« certitude que tout végétal qui ne donne pas une telle réaction ne contient pas d'aspéruloside. Il s'agit donc là d'une réaction indicatrice de la plus haute valeur, dont le résultat négatif évitera d'entreprendre des recherches d'extraction toujours longues et pénibles ».

Quoi qu'il en soit, M. HÉRISSEY tenta l'extraction de l'aspéruloside de plantes ayant donné des réactions d'hydrolyse positives et c'est ainsi qu'il isola l'aspéruloside des plantules de *Galium Aparine* L. (1), des parties aériennes du *Galium verum* L. (2) et des rameaux feuillus de *Coprosma Baueriana* Hook. (3). Puis, en 1938, A. JUILLET, J. SUSPLUGAS et V. MASSA (4) retrouvèrent l'aspéruloside dans *Crucianella maritima* L. et dans *C. angustifolia* L. La présence de cet hétéroside dans des espèces du genre *Crucianella* avait déjà été reconnue dans *Crucianella stylosa* par M. HÉRISSEY.

Les techniques indiquées par les auteurs cités, pour isoler l'aspéruloside, peuvent se résumer de la manière suivante :

1) Pour obtenir l'aspéruloside des parties aériennes de l'*Aspérula odorata*, on stabilise et on épuise la plante avec de l'alcool bouillant. La colature obtenue est distillée en consistance d'extrait que l'on reprend par l'eau ; la solution obtenue est filtrée, puis évaporée à sec sous pression réduite. L'extrait résiduel est alors traité à cinq ou six reprises différentes à l'ébullition, par l'ester acétique. Les solutions estéro-acétiques, décantées seulement après 24 heures, sont évaporées jusqu'au dixième de leur volume respectif, puis amorcées ; si la cristallisation ne se produit pas directement, on la détermine par addition d'éther à la liqueur concentrée. En opérant ainsi sur 8 à 9.000 g. d'Aspérule odorante, M. HÉRISSEY a obtenu 4 g.,50 d'aspéruloside brut.

2) En ce qui concerne les plantules de *Galium Aparine*, celles-ci sont séchées à l'étuve, pulvérisées ; puis la poudre obtenue est traitée par l'ester acétique à l'ébullition à reflux. La liqueur estéro-acétique est évaporée à sec et le résidu est repris

(1) *Loc. cit.* page 104.

(2) H. HÉRISSEY. — Extraction de l'aspéruloside du *Galium verum* L. Présence probable de ce glucoside dans de nombreuses plantes de la famille des Rubiacées ; *Bull. Soc. Chim. biol.*, 1927, **9**, 953.

(3) H. HÉRISSEY. — Extraction de l'aspéruloside du *Coprosma Baueriana* Hook. ; *Bull. Soc. Chim. biol.*, 1933, **15**, 793.

(4) A. JUILLET, J. SUSPLUGAS et V. MASSA. — Extraction et localisation de l'Aspéruloside du *Crucianella maritima* L. et du *Crucianella angustifolia* L. ; *Journ. Pharm. et Chim.*, 1938, (8), **27**, 56.

par l'eau ; la solution ainsi préparée est filtrée puis évaporée à sec sous pression réduite. L'extrait résiduel est alors repris par l'ester acétique hydraté ; la solution estéro-acétique filtrée après refroidissement, amorcée et additionnée de son volume d'éther sans mélanger, cristallise peu à peu.

3) Les modes d'obtention de l'aspéruloside à partir du *Galium verum*, du *Coprosma Baueriana* et du *Crucianella maritima* ne diffèrent pas sensiblement de ceux indiqués précédemment.

PROPRIÉTÉS DE L'ASPÉRULOSIDE. — Le pouvoir rotatoire de l'aspéruloside séché à l'air est $[\alpha]_D = -195^{\circ},59$; le pouvoir rotatoire du produit anhydre est $[\alpha]_D = -204^{\circ},4$.

L'aspéruloside assez soluble dans l'eau est peu soluble dans l'alcool et l'ester acétique froids. Il faut toutefois remarquer que l'aspéruloside passe assez facilement dans l'ester acétique à chaud puisque M. HÉRISSEY, en traitant l'Aspérule odorante, a obtenu des liqueurs estéro-acétiques nettement lévogyres $\alpha = -20'$ ($l = 2$).

On ne reviendra pas sur l'hydrolyse par les acides de l'aspéruloside, la question ayant été envisagée au début de ce Chapitre.

Quant à l'hydrolyse de l'Aspéruloside par l'émulsine, elle est lente à se produire, et se traduit objectivement par la formation d'un produit noir brun qui est entraîné par l'émulsine, en même temps que la liqueur se colore en brun. L'indice de réduction enzymolytique correspondant à l'action de l'émulsine est de l'ordre de 100.

Les essais exposés dans ce chapitre ont été effectués sur les parties aériennes de *G. verum* sèches et conservées à l'obscurité depuis cinq années (1), 100 g. de plante sèche représentaient environ 500 g. de matière végétale fraîche.

On a opéré sur 500 g. de plante sèche, correspondant à 2.500 g. de plante fraîche, que l'on a broyés et épuisés avec 8.000 cm³ d'alcool à 86° utilisés en plusieurs fois. Par distillation des colatures, on a obtenu une liqueur aqueuse résiduelle marron foncé, qui a été étendue à 500 cm³ avec de l'eau. Vingt centimètres cubes de la dernière solution ont été étendus à 100 cm³ avec de l'eau et correspondaient ainsi sensiblement à 100 g. de plante fraîche. Cette nouvelle solution sera employée aux essais biochimiques.

(1) Le matériel végétal m'a été procuré par M. HÉRISSEY. Je le remercie, une fois de plus, de son inlassable obligeance.

Quant aux 480 cm³ de liqueur extractive restants, ils ont été concentrés à 375 cm³. Des essais ont montré qu'un cm³ de la liqueur extractive concentrée était déféqué complètement par 0 cm³,5 d'extrait de Saturne.

On a effectué les essais biochimiques sur la solution préparée à cet effet. Les résultats sont rapportés à 100 cm³ de solution extractive représentant 100 g. de plante fraîche.

Rotation initiale (l = 2).....	—	54'
— après action de l'invertine.....	—	1°14'
— après action de l'émulsine (14 jours).....	±	0
Matières réductrices initiales, en glucose (pour 100 cm ³)..	non	dosable
— — après action de l'invertine.....	0 g.,	248
- - après action de l'émulsine.....	0 g.,524 l =	223

L'action de l'invertine s'est traduite par un changement de rotation vers la gauche de 20' ; quant à la quantité de sucre réducteur formée, elle n'a pu être déterminée : la teneur au départ étant faible.

L'action de l'émulsine s'est traduite objectivement par le changement de teinte de la liqueur étudiée, et par l'entraînement d'une substance noirâtre par l'émulsine. D'autre part, il y a eu un changement de rotation vers la droite de 1°,14' correspondant à la formation de 0 g.,276 de substance réductrice exprimée en glucose, ce qui conduit à un indice de réduction enzymolytique 223, donc éloigné de celui de l'aspéruloside ; M. HÉRISSEY (1) a signalé au sujet du *Galium Aparine* que BRIDEL avait trouvé des « indices émulsine » 140 et 231.

De plus il faut remarquer que la liqueur traitée par l'émulsine et déféquée, donnait encore, par hydrolyse avec l'acide sulfurique dilué à chaud, une coloration vert foncé et un dépôt noirâtre.

OBTENTION D'UNE POUDRE DÉFÉQUÉE. — On a opéré sur 371 cm³ de liqueur extractive correspondant à $2.374 \text{ g.} \left(\frac{2.400 \times 371}{375} \right)$ de plante fraîche.

On a mélangé dans l'ordre suivant :

Solution extractive concentrée	371	cm ³
Extrait de Saturne $371 \times 0,5 = 185,5$	185	cm ³
Sulfate de sodium effleuri	371	g.
Carbonate de calcium $\frac{371}{4} = 92,7$	92	g.

(1) *Loc. cit.*, page 104.

Après dessiccation à l'air, on a obtenu 597 g. de poudre vert brunâtre représentant 2.374 g., c'est-à-dire environ 4 fois $\left(\frac{2.374}{597}\right)$ son poids de parties aériennes fraîches.

TRAITEMENT DE LA POUDRE DÉFÉQUÉE.

I. *Par l'ester acétique.* — On a opéré sur 100 g. de poudre déféquée correspondant à 397 g. $\left(\frac{2.374}{5.97}\right)$ de plante fraîche, que l'on a traités à l'ébullition avec 1.000 cm³ d'ester acétique anhydre. La liqueur a été filtrée bouillante, puis distillée à fond, et le résidu a été repris par l'eau distillée de façon à avoir 20 cm³ de solution. Cette dernière ne donnait aucune déviation polarimétrique. La solution traitée à chaud par l'acide sulfurique dilué n'a fourni aucune coloration : il n'était donc pas passé d'aspéruloside dans l'ester acétique.

On a pesé trois grammes de poudre déféquée venant d'être traitée par l'ester acétique, que l'on a agités avec 10 cm³ d'eau ; le mélange jeté sur un filtre a fourni une liqueur qui, hydrolysée par l'acide sulfurique dilué à chaud donnait une coloration verte et un précipité noir brun.

On peut donc conclure de cet essai, que le principe qui donne une coloration par hydrolyse ne passe pas dans l'ester acétique lors de la reprise de la poudre déféquée par le solvant.

II. *Par un mélange alcool ester acétique.* — La poudre traitée précédemment par l'ester acétique a été reprise à l'ébullition avec 1.000 cm³ de mélange : ester acétique, 800 cm³ ; alcool à 95°, 200 cm³. La liqueur, filtrée bouillante, a été concentrée à trouble net et abandonnée au repos. Après 24 heures, la liqueur s'était éclaircie, et un vernis s'était déposé. La liqueur claire, décantée dans un flacon et amorcée, n'a donné lieu à aucune trace de cristallisation, même après avoir été additionnée d'éther.

Le vernis déposé dans le ballon lors de la concentration de la reprise alcool ester acétique a été dissous dans l'eau de façon à avoir 50 cm³ de solution. Cette dernière examinée au polarimètre ne donnait aucune déviation polarimétrique. Une portion du liquide traitée à chaud par l'acide sulfurique dilué n'a fourni qu'une très faible coloration verte. La liqueur donnait nettement les réactions des sels de plomb.

Le vernis venant d'être examiné ne contenait donc pas d'aspéruloside, ou tout au moins de principe donnant une colo-

ration verte en le traitant par l'acide sulfurique dilué à la température du bain-marie bouillant.

III. *Par l'alcool*. — La poudre déféquée traitée précédemment par le mélange alcool ester acétique a été reprise à l'ébullition avec 250 cm³ d'alcool à 95°. La liqueur filtrée bouillante a été évaporée à consistance de sirop fluide. Ce dernier a été repris à l'ébullition avec 250 cm³ d'acétone. La liqueur obtenue, distillée à fond, a fourni un résidu qui a été repris par l'eau ; la solution aqueuse obtenue, traitée par l'acide sulfurique dilué au bain-marie bouillant, n'a donné qu'une teinte verte peu intense.

Quant à l'extrait non solubilisé par l'acétone, il a été repris par l'eau ; la solution obtenue, traitée à chaud par l'acide sulfurique dilué, donnait une belle teinte verte et un précipité noirâtre. La solution donnait aussi les réactions des sels de plomb.

Il ressort de ce traitement que le principe fournissant une réaction d'hydrolyse identique à celle de l'aspéruloside, est très peu soluble dans l'acétone, et passe assez facilement dans l'alcool.

D'autres essais d'obtention de l'aspéruloside à partir du *Galium verum* ont été effectués en déféquant les liqueurs extractives de plante sèche de *Galium verum*, soit avec la magnésie, soit avec le réactif de Courtonne ; dans tous les cas il n'a pas été obtenu de résultat satisfaisant.

CONCLUSIONS. — Au cours des essais exposés dans ce Chapitre, concernant les parties aériennes sèches de *Galium verum*, il n'a pas été possible d'obtenir d'aspéruloside, par l'emploi d'une poudre déféquée plombique, et le traitement de cette dernière, par divers solvants, a fait ressortir que la poudre déféquée devait contenir un principe seulement soluble dans l'eau et l'alcool, et possédant comme propriété commune avec l'aspéruloside, celle de donner une teinte verte et un précipité noir brun, lorsqu'on le traite à chaud par l'acide sulfurique dilué. D'ailleurs, le fait de n'avoir pas obtenu d'aspéruloside concorde avec celui de n'avoir pas trouvé un indice de réduction enzymolytique identique à celui de l'aspéruloside, en pratiquant les essais biochimiques sur la liqueur extractive de *G. verum*.

CHAPITRE X.

Essais sur quelques Oléacées (Lilas, Troène, Jasmin).

Les nombreux travaux concernant les plantes de cette famille, et la facilité avec laquelle il était possible de récolter le matériel végétal, ne pouvaient que nous engager à tenter l'extraction des hétérosides de ces végétaux, par la technique dont nous étudions les diverses applications.

Voici résumées succinctement, les connaissances que l'on possède sur ces plantes : elles contiennent toutes un commun hétéroside, la *syringine* (*syringoside*), dont M. W. RUSSELL (1) signale la présence constante chez les Oléacées.

Le *syringoside* fut isolé en 1841 par F. J. BERNAYS (2) du *Syringa vulgaris* L., Oléacées, et en 1842 par A. MEILLET (3) sous le nom de *lilacine*. Suivant A. KROMAYER (4), ce principe se trouverait essentiellement dans l'écorce ; les bourgeons n'en contiendraient que des traces ; les feuilles et les fruits à moitié mûrs en seraient entièrement dépourvus. Ces parties seraient au contraire riches en mannite et en matière amère incristallisable (*syringopictine*).

A. KROMAYER (5) a établi ensuite l'identité du *syringoside* avec la *ligustrine* que G. POLEX (6) avait retiré de l'écorce de Troène *Ligustrum vulgare* L., et il est arrivé à des conclusions identiques à celles ayant trait au Lilas.

(1) M. W. RUSSELL. — Sur la présence constante de la *syringine* chez les Olées ; *Association française pour l'Av. Sc.*, 36^e session, 1907, 520.

(2) F. J. BERNAYS. — Ueber einen kristallisierbaren Pflanzenstoff, das Syringin, aus der *Syringa vulgaris* ; *Repert. für die Pharm. Büchner*, (II), 1841, **74**, 348.

(3) A. MEILLET. — Extraction de la lilacine, principe amer cristallisé du lilas (*syringa vulgaris*) ; *Journ. Pharm. et Chim.*, 1842, (nouvelle série), **1**, 25.

(4) A. KROMAYER. — Ueber das Syringin ; *Arch. der Pharm.*, 1862, (2), **109**, 18.

(5) A. KROMAYER. — Syringin in der Rinde von *Ligustrum vulgare* ; *Arch. der Pharm.*, 1863, (2), **113**, 19.

(6) G. POLEX. — Ueber das Ligustrin, eine eigentümliche Substanz der Rainweide (*Ligustrum vulgare* L.) ; *Arch. der Pharm.*, 1839, **17**, 75.

J. VINTILESCO (1) reprit cette question et montra que contrairement aux assertions de KROMAYER, les feuilles sont les organes les plus riches en syringoside. Et en ce qui concerne le Troène, il conclut en ces termes : « KROMAYER ne possédait, « à cette époque, comme méthode de recherches lui permet-
« tant de conclure à la non existence du glucoside dans les
« feuilles, que les procédés simples et généraux d'extraction
« des glucosides.

« Par la méthode que j'ai suivie, je suis arrivé au contraire,
« comme pour le Lilas d'ailleurs, à cette conclusion que ce
« sont les feuilles qui renferment le plus de glucoside.

« En outre, en soumettant au traitement, dans le même
« temps, des jeunes feuilles et des feuilles âgées prêtes à
« tomber, j'ai vu que la syringine tendait à disparaître dans
« ces dernières ».

On remarquera que la méthode suivie par VINTILESCO est la méthode biochimique.

VINTILESCO ayant montré l'existence du syringoside dans les feuilles de diverses espèces de Lilas et de Troène, et cela par le seul emploi de la méthode biochimique, isola cet hétéroside de l'écorce de Lilas et des feuilles du *Ligustrum lucidum* Buch. Ham. ; puis cet auteur étendant ses recherches aux Jasminées, a extrait le syringoside de diverses espèces culturales de Jasmin ; on reviendra sur tous ces faits ultérieurement.

D'autre part, le syringoside a été obtenu par A. KRAMER (2) à partir de l'écorce du *Phyllirea latifolia* L. et du *Phyllirea decora* L.

Les méthodes utilisées par ces divers auteurs, pour l'isolement du syringoside, sont les suivantes :

D'après A. KROMAYER, on épuise l'écorce de Lilas par l'eau bouillante, on précipite la solution par le sous acétate de plomb, on débarrasse le liquide filtré, par l'hydrogène sulfuré, du plomb qu'il contient, et après une nouvelle filtration, on l'évapore à consistance de sirop fluide.

La masse se prend après 24 heures en une bouillie cristalline, qu'on étend d'un peu d'eau, qu'on jette sur un filtre et qu'on

(1) J. VINTILESCO. — Recherches sur les glucosides de quelques plantes de la famille des Oléacées (Lilas, Troènes, Jasmins) ; *Th. Doct. Univ. (Pharmacie)*, Paris, 1906.

(2) A. KRAMER. — Sur la présence du syringoside (syringine) dans l'écorce de *Phillyrea latifolia* L. et *Phillyrea decora* L. ; *Bull. Soc. Chim. biol.*, 1933, **15**, 764.

comprime. Pour purifier complètement le syringoside, on le fait cristalliser dans l'eau bouillante en présence d'un peu de charbon animal.

L'isolement du syringoside par VINTILESCO (1), à partir de l'écorce de Lilas, a été réalisé de la manière suivante : on stabilise et on épuise l'écorce par l'eau bouillante ; puis on clarifie la décoction obtenue par l'albumine de l'œuf et on filtre. On distille alors la liqueur ainsi traitée, en présence de carbonate de calcium, à basse température, sous pression réduite, jusqu'à consistance d'extrait mou ; on épuise ce dernier par l'ester acétique saturé d'eau, à chaud, à reflux et à plusieurs reprises (2). Les reprises limpides à chaud, se troublent par le refroidissement, et après quelques heures laissent déposer un peu d'hétéroside cristallisé.

Ensuite on concentre fortement les liqueurs estéro acétiques, puis on laisse au repos 24 heures. Après ce temps, la plus grande partie du syringoside est cristallisée, on délaye le dépôt à froid dans une petite quantité d'alcool à 95°, qui en dissolvant très peu de syringoside enlève beaucoup d'impuretés et de matières colorantes ; puis on essore les cristaux, que l'on purifie en les reprenant par l'eau à chaud en présence de noir animal (VINTILESCO utilisait 25 cm³ d'eau pour 1 g.,25 de syringoside brut), l'hétéroside cristallise par refroidissement.

Quant au procédé employé par VINTILESCO pour extraire le syringoside de Jasmins, la description en sera faite dans le paragraphe concernant le *Jasminum nudiflorum*.

D'autre part, le syringoside extrait de l'écorce de *Phyllirea* par A. KRAMER (3), a été obtenu par la technique suivante : on stabilise et épuise l'écorce avec de l'alcool. On distille les colatures. On étend d'eau le résidu obtenu de façon à avoir une liqueur dont 100 cm³ représentent 100 g. d'écorce. On additionne ce liquide de magnésie calcinée légère à raison de 10 g. pour 100 cm³ de solution. On verse la masse fluide dans des cuvette plates, sur une épaisseur d'environ un centimètre et on dessèche à une douce chaleur. On pulvérise le produit jaune, obtenu après dessiccation du mélange à une douce

(1) *Loc. cit.*, page 111.

(2) VINTILESCO en partant de 1.000 g. d'écorce, et en effectuant cinq reprises de l'extrait avec 200 cm³ de solvant chaque fois, a obtenu par les traitements indiqués, 1 g.,250 de syringoside brut.

(3) *Loc. cit.*, page 111.

chaleur, et on épuise la poudre ainsi obtenue par l'alcool. On distille la solution alcoolique à fond, et on reprend le résidu par l'eau à chaud de façon à avoir un sirop fluide. On sature ce dernier par l'éther ordinaire, et on abandonne à la cristallisation ; on obtient ainsi un mélange de philyroside (1) de syringoside et de mannitol, mélange dont on sépare les différents éléments par des traitements à l'eau, à l'acétone et à l'ester acétique.

PROPRIÉTÉS DU SYRINGOSIDE. — Les propriétés ont été empruntées au travail de A. KRAMER (2), cet auteur les ayant déterminées sur un échantillon recristallisé, de syringoside isolé du *Ligustrum lucidum* par M. H. HÉRISSEY.

La teneur en eau du syringoside cristallisé dans l'eau est de 4,61 p. 100.

Au bloc Maquenne, le syringoside anhydre fond à $+ 188^{\circ}$ - 189° et hydraté à $+ 179^{\circ}$ - 180° .

Le pouvoir rotatoire du syringoside déterminé en solution aqueuse est $[\alpha]_D = -17^{\circ},61$.

Les solubilités du syringoside déterminées à 18° - 19° , par agitation d'un excès de corps, finement pulvérisé, avec les divers solvants, sont les suivantes :

100 g. de liquide dissolvant	Syringoside dissous
Eau distillée	0 g.,90
Alcool éthylique	0 g.,40
Acétone	0 g.,10
Ester acétique	0 g.,04

A chaud, le syringoside est soluble dans l'eau en toutes proportions. La solubilité de l'hétéroside dans l'ester acétique, très faible à froid, croît également avec la température. A l'ébullition, un gramme se dissout dans 300 cm³ d'ester acétique et la solution refroidie l'abandonne presque totalement.

RÉACTIONS DE COLORATION. — Si on traite quelques mg. de syringoside par 2 cm³ d'acide sulfurique, il se développe rapidement à froid une teinte bleu violet passant au violet pourpre. Une solution aqueuse ou alcoolique de l'hétéroside, additionnée d'acide sulfurique concentré, donne une liqueur bleue, cette dernière diluée avec de l'eau donne des flocons bleu gris.

(1) A. KRAMER. — Sur le philyroside (philyrine) et son hydrolyse par l'émulsine ; *Bull. Soc. Chim. biol.*, 1933, **15**, 665.

(2) *Loc. cit.*, page 111.

Le syringoside ne donne aucune coloration caractéristique si on l'additionne de perchlorure de fer officinal dilué.

J'exposerai tout d'abord les résultats de mes essais sur le *Jasminum nudiflorum* Lindl., ce qui aura l'avantage de permettre, dans une certaine mesure, la compréhension de quelques faits observés au cours de recherches effectuées d'autre part sur le Lilas et le Troène.

PARAGRAPHE I.

Rameaux feuillus de *Jasminum nudiflorum* Lindl.

Les premières recherches sur les Jasmins, tout au moins en ce qui concerne les glucides, sont dues à VINTILESCO (1) ; ses travaux lui permirent d'isoler de ces plantes du syringoside, et d'autres substances hétérosidiques et holosidiques dont on parlera au cours de cet exposé.

Les rameaux feuillus sur lesquels j'ai opéré, avaient été récoltés le 10 juin 1935, au Boulay Morin (Eure) ; ils pesaient 3.870 g. La stabilisation a été effectuée le lendemain, il a été utilisé en totalité pour cette opération et les épuisements 18.000 cm³ d'eau. On a obtenu par distillation de la décoction, sous pression réduite, 3.570 cm³ de liquide verdâtre, trouble, correspondant à 3.870 g. de rameaux feuillus frais. De cette liqueur, on a prélevé 184 cm³ représentant sensiblement 200 g. de rameaux feuillus $\left(\frac{3.570 \times 200}{3.870} \right)$. Ces 184 cm³ ont été utilisés pour la préparation d'une poudre déféquée par la magnésie ; la confection de cette poudre et son traitement seront décrits ultérieurement.

Finalement, ce qui restait de liqueur extractive, soit 3.386 cm³ (3570-184) correspondant à 3.670 g. de rameaux, a été distillé à consistance de sirop fluide, que l'on a additionné de 3.000 cm³ d'alcool à 95°, cette opération a amené la formation d'un précipité abondant, on a porté le tout à l'ébullition pendant 20 minutes ; après un repos de 12 heures, on a filtré et essoré ; on a remis le précipité à bouillir avec 2.000 cm³ d'alcool à 95°, et on a opéré comme précédemment. Les liqueurs hydroalcooliques ont été distillées, on a obtenu ainsi 375 cm³ de liqueur aqueuse marron foncé, représentant 3.670 g. de rameaux feuillus.

(1) *Loc. cit.*, page 111.

Des essais ont montré qu'il était nécessaire d'employer 2 cm³ d'extrait de Saturne pour déféquer complètement un centimètre cube de solution extractive.

15 cm³,3 de liquide extractif correspondant à 150 g. de rameaux ont été étendus à 150 cm³, cette solution a été utilisée aux essais biochimiques.

Les résultats sont rapportés à 100 cm³ de solution correspondant à 100 g. de rameaux frais.

Rotation initiale (l = 2)	- 3"
— après action de l'invertine	— 3°28'
— après action de l'émulsine	— 22'
Matières réductrices initiales, en glucose (pour 100 cm ³)..	0 g.,910
— — après action de l'invertine	1 g.,006 I = 206
— — après action de l'émulsine	1 g.,556 I = 177

Il s'est donc produit, par l'action de l'invertine, un changement de rotation vers la gauche de 28' avec formation de 0 g.,096 de substance réductrice ; de ces valeurs on déduit un indice de réduction enzymolytique 206, valeur très faible, comparée à 604 indice du saccharose. VINTILESCO dans des essais biochimiques effectués sur des liqueurs extractives de branches de *Jasminum nudiflorum* n'ayant ni feuilles, ni fleurs, et sur une liqueur extractive de feuilles, avait déjà trouvé des indices ne correspondant pas à celui du saccharose, et il avait émis l'hypothèse que l'invertine avait agi sur un mélange de saccharose et d'un autre sucre. Cette façon de voir a été justifiée : en effet, VINTILESCO a extrait du *stachyose* à partir du *Jasminum officinale* L. (1). Il faut néanmoins remarquer que la présence du stachyose ne justifie pas à elle seule les différences observées pour les indices ; en effet, l'action de l'invertine sur une solution aqueuse de stachyose conduit, d'après les données expérimentales de VINTILESCO (2), à un indice de réduction enzymolytique 553, donc peu éloigné de celui du saccharose. Dans le cas étudié, il ressort que la teneur en holosides est faible, si on considère la faible quantité de substance réductrice libérée par l'action de l'invertine.

Quant à l'action de l'émulsine, elle s'est traduite par un changement de rotation vers la droite de 3°6' et la formation de 0 g.,550 de matière réductrice, ce qui conduit à un indice

(1) J. VINTILESCO. — Sur la présence du stachyose dans le Jasmin blanc (*Jasminum officinale* L.) ; *Journ. Pharm. et Chim.*, 1909, (6), **29**, 336.

(2) J. VINTILESCO. — Etude de l'action des ferments sur le stachyose ; *Journ. Pharm. et Chim.*, 1909, (6), **30**, 167.

de réduction enzymolytique 177, très éloigné de celui du syringoside (570). On ne pouvait donc conclure, *a priori*, à la présence de ce dernier hétéroside ; d'ailleurs la solution extractive de Jasmin, déféquée, ne donnait pas de coloration violet bleu par addition d'acide sulfurique concentré (réaction colorée du syringoside), la coloration obtenue dans ces conditions n'avait rien de caractéristique.

Il m'a semblé intéressant de rassembler dans un tableau, les résultats des études biochimiques effectuées par VINTILESCO sur le *Jasminum nudiflorum*, ainsi que les valeurs trouvées dans le présent essai.

VINTILESCO.					
	Fin janvier Branches	Fin janvier Racines	Mars (début) Branches	24 avril Feuilles	10 juin Rameaux feuillus
<i>Rotation (l = 2) :</i>					
Initiale.....	+ 55'	+ 1°41'	+ 48'	— 3°12'	— 3°
Après l'invertine.....	— 1°5'	± 0°	— 1°22'	— 4°	— 3°28'
Après l'émulsine.....	+ 19'	+ 29'	+ 46'	— 1°53'	— 22'
<i>Matières réductrices :</i>					
Initiales.....	0 g.,199	0 g.,324	0 g.,420	0 g.,689	0 g.,910
Après l'invertine.....	1 g.,132	0 g.,996	1 g.,500	0 g.,923	1 g.,006
Après l'émulsine.....	1 g.,440	1 g.,303	2 g.,220	1 g.,343	1 g.,556
<i>Par l'invertine :</i>					
Chang. de rotation...	2°	1°41'	2°10'	48'	28'
Sucre réducteur formé	0 g.,933	0 g.,672	1 g.,080	0 g.,234	0 g.,096
Indice.....	466	399	498	292	206
<i>Par l'émulsine :</i>					
Chang. de rotation...	1°24'	29'	2°8'	2°7'	3°6'
Sucre réducteur formé	0 g.,308	0 g.,307	0 g.,720	0 g.,420	0 g.,550
Indice.....	220	635	337	198	177

Dans ce tableau, où les indices relatifs aux données de VINTILESCO ont été indiqués, on voit que tous les « indices émulsine », hormis celui ayant trait aux racines de Jasmin, ont une valeur nettement inférieure à 570, valeur trouvée pour le syringoside pur ; en ce qui concerne les racines, VINTILESCO a supposé que ces organes devaient contenir (au point de vue hétérosidique) uniquement du syringoside ; en effet, si on admet que la quantité de substance réductrice (0 g.,307), formée par l'action de l'émulsine, provient du doublement de syringoside, elle correspond à 0 g.,634 $\left(\frac{100 \times 0,307}{48,387}\right)$ (48,387 étant le poids de glucose libéré par l'hydrolyse fer-

mentaire de 100 g. de syringoside) de cet hétéroside ; finalement, si on calcule à l'aide de ces nombres le changement de rotation vers la droite, on obtient 32' au lieu de 29' trouvé expérimentalement, la concordance est donc bonne.

Ce résultat a amené VINTILESCO à conclure que les branches et les feuilles de Jasmin devaient contenir un mélange de syringoside et d'un ou plusieurs autres hétérosides à pouvoir rotatoire élevé (ce qui explique les indices faibles trouvés) et que celui des hétérosides possédant le plus fort pouvoir rotatoire se trouvait en des quantités plus grandes dans les feuilles que dans les autres organes, tout au moins aux époques considérées. Les résultats que l'on a trouvés, en opérant sur des rameaux feuillus récoltés le 10 juin, corroborent les deductions de VINTILESCO, puisque dans ce cas, on a trouvé un indice de réduction enzymolytique très faible.

Ayant ainsi montré comment VINTILESCO était arrivé à soupçonner la présence de syringoside dans les branches, je vais exposer en détail la technique utilisée par cet auteur pour extraire des branches de Jasmin le syringoside, et obtenir le ou les hétérosides qui l'accompagnent.

Ainsi qu'il avait procédé pour l'écorce de Lilas (méthode exposée au début de ce Chapitre), VINTILESCO a préparé un extrait mou, qu'il a repris par l'ester acétique saturé d'eau ; mais les liqueurs limpides à chaud ont laissé déposer par le refroidissement, un produit semblant différent de celui qu'il avait obtenu dans les mêmes conditions avec l'écorce de Lilas ; dans le cas du Jasmin, l'ester acétique a laissé déposer une substance jaune clair, qui s'est séparée sous forme de gouttelettes. Le lendemain, cette substance, jaune, de consistance sirupeuse, s'était prise en cristaux ; finalement VINTILESCO a obtenu une masse pâteuse feutrée de cristaux. Il a cherché alors, soit à faire recristalliser le produit tout entier, soit à séparer les cristaux dans le cas où il aurait affaire à un mélange. Dans ce but, il a repris la totalité du produit par l'eau chaude en présence de noir animal. Après filtration, la liqueur aqueuse n'a pas laissé déposer de cristaux, même après avoir été fortement concentrée. La solution était jaune clair et moussait fortement par agitation, elle ne réduisait pas la liqueur de Fehling à chaud, mais le faisait après hydrolyse avec de l'acide sulfurique dilué ; cette hydrolyse a eu lieu avec formation d'un produit floconneux et dégagement d'une odeur aromatique, ce dernier fait ne se produisant pas avec une solution de syringoside pur.

L'auteur a essayé ensuite de reprendre le produit avec de l'alcool à 95°, ce solvant ne lui a pas donné satisfaction. Puis ayant distillé l'alcool, il a repris une partie du résidu par un mélange (chloroforme, 2 volumes ; alcool, 1 volume) à l'ébullition ; par refroidissement il a obtenu un produit cristallisé à peine jaunâtre, présentant toutes les propriétés d'un hétéroside et ayant un pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = -37^\circ$, qui hydrolysé, dégageait une faible odeur aromatique, et donnait avec l'acide sulfurique concentré les réactions colorées du syringoside.

VINTILESCO ayant acquis ainsi la conviction que le produit qu'il avait obtenu à partir des reprises estéro-acétiques était un mélange de syringoside et d'une ou plusieurs substances, a utilisé la faible solubilité du syringoside dans l'alcool fort pour le séparer des autres matières. L'auteur s'est placé à nouveau dans les conditions premières (c'est-à-dire l'obtention d'une masse feutrée de cristaux à l'aide de l'ester acétique saturé d'eau), il a décanté le solvant et délayé le mélange cristallisé dans de l'alcool fort, à froid ; la substance liquide, jaune, est passée dans l'alcool tandis que les cristaux sont restés au fond du flacon ; il les a essorés, puis purifiés par recristallisation dans l'eau en présence de noir animal. Ce produit obtenu se présentait comme étant du syringoside pur. VINTILESCO a isolé ainsi 0 g.,90 d'hétéroside pur à partir de 1.500 g. de branches récoltées à la fin de février et en reprenant l'extract mou 20 fois avec de l'ester acétique saturé d'eau (200 cm³ chaque fois).

TRAITEMENT DE LA SOLUTION ALCOOLIQUE SÉPARÉE DU SYRINGOSIDE. — VINTILESCO, après s'être assuré que le syringoside, très peu soluble à froid dans l'alcool fort, l'est davantage dans l'alcool contenant la substance jaune et amorphe dont on a déjà parlé, a tenté de séparer le syringoside de cette dernière. Pour ce faire, il a distillé à fond la solution alcoolique, provenant de la purification du mélange primitif avec l'alcool, puis il a repris le résidu avec un mélange (chloroforme, 3 volumes ; alcool à 95°, 1 volume) à l'ébullition ; par le refroidissement, du syringoside s'est déposé. Par des traitements identiques réitérés, l'auteur n'a pas réussi à enlever complètement le syringoside.

Finalement, il a distillé à fond la liqueur alcool chloroforme, repris le résidu par l'alcool, évaporé la liqueur ainsi obtenue,

et terminé la dessiccation dans le vide sulfurique ; VINTILESCO a obtenu ainsi une substance se présentant sous forme de paillettes amorphes, jaunes, luisantes, et hygroscopiques, très solubles dans l'eau et plus ou moins dans l'alcool, le chloroforme et l'acétone. La solution aqueuse était colorée en jaune brun, et ne réduisait que très faiblement la liqueur de Fehling après une longue ébullition.

Par hydrolyse avec l'acide sulfurique dilué à l'ébullition, des flocons blanchâtres se précipitaient en même temps qu'une odeur aromatique se dégageait.

Le produit possédait un pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = -114^\circ$.

ACTION DE L'ÉMULSINE. — VINTILESCO a opéré sur une solution aqueuse contenant 1 g.,017 du produit précédent pour 100 cm³. Pour tous les examens, l'auteur a déféqué la liqueur par addition de 4 cm³ d'extrait de Saturne à 20 cm³ de liqueur.

Au départ :

Déviatiou (l = 2)		— 1°26'
Sucre réducteur (pour 100 cm ³ de liqueur déféquée)..		0

Après action de l'émulsine (3 jours) :

Déviatiou	— 34'
Sucre réducteur (pour 100 cm ³ de liqueur déféquée)..	0 g.,050

Il s'est donc produit par action de l'émulsine un changement de rotation vers la droite assez important, tandis que la quantité de substance réductrice formée est faible ; ceci explique la valeur faible des indices de réduction enzymolytique trouvés au cours des essais biochimiques.

VINTILESCO a ensuite étudié, d'une façon plus approfondie, le produit dont on vient de donner quelques propriétés.

L'auteur a préparé une solution aqueuse de ce corps, celle-ci était jaune foncé ; à l'ébullition elle ne réduisait pas la liqueur de Fehling, mais le mélange prenait une teinte vert jaune.

VINTILESCO a traité la liqueur aqueuse par l'*acétate neutre de plomb*, ce qui a donné lieu à un précipité jaune assez abondant qui a été mis de côté ; puis il a traité la liqueur séparée du précipité par le *sous acétate de plomb liquide* ; comme précédemment, il a obtenu une liqueur qu'il a précipitée par le *sous acétate de plomb ammoniacal*.

VINTILESCO a donc obtenu ainsi trois précipités à partir de la même liqueur ; il les a soumis aux manipulations suivantes :

Précipité formé par l'acétate neutre de plomb. — Le précipité a été lavé par l'eau jusqu'à ce que les liqueurs de lavage ne donnent plus de coloration avec l'acide sulfurique concentré, puis il a été mis dans l'eau et décomposé par l'acide sulfurique dilué au dixième ; la solution séparée du sulfate de plomb a été neutralisée par le carbonate de baryum ; le résidu obtenu en distillant la liqueur neutralisée à basse température a été repris par l'alcool, la solution alcoolique a été ensuite évaporée et le résidu a été séché dans le vide sulfurique.

Finalement le produit obtenu se présentait sous forme d'une substance brunâtre hygroscopique.

Une solution aqueuse de ce produit était inactive sur la lumière polarisée, colorait en vert la liqueur de Fehling à l'ébullition, sans la réduire. La liqueur ne donnait pas de coloration avec l'acide sulfurique concentré.

VINTILESCO a nommé cette substance *jasmipicrine*, sans pouvoir dire, par suite du manque de termes de comparaison, si cette substance est ou non identique à la *syringopicrine* et à la *ligustopicrine* de KROMAYER (1).

Précipité formé par le sous-acétate de plomb. — Ce précipité a été traité comme précédemment. Le produit obtenu était jaunâtre et présentait toutes les propriétés d'un hétéroside. Une solution aqueuse de ce produit, que VINTILESCO considérait comme étant exempt de syringoside, était très amère et ne réduisait pas la liqueur de Fehling.

Le pouvoir rotatoire de ce corps a été trouvé $[\alpha]_D = -145^\circ$. Par addition d'acide sulfurique concentré, la liqueur aqueuse donnait une coloration rouge brun et la dilution du mélange avec de l'eau a amené la séparation de flocons rouge brun.

L'hydrolyse d'une solution de l'hétéroside par l'acide sulfurique dilué à l'ébullition, a amené la formation d'un trouble, et corrélativement, une odeur aromatique très nette se dégageait et la liqueur réduisait alors la liqueur de Fehling.

VINTILESCO a nommé le corps ainsi obtenu, *jasmiflorine* ; cet hétéroside était facilement hydrolysé par l'émulsine, avec un retour important de la rotation vers la droite et formation en petite quantité de substance réductrice.

Précipité formé par le sous-acétate de plomb ammoniacal. — Par des manipulations identiques à celles décrites précé-

(1) *Loc. cit.*, page 110.

demment, VINTILESCO a obtenu une matière amorphe, hygroskopique et amère, semblant être identique à la jasmiflorine, mais contenant entre autres impuretés, du syringoside.

A la suite de cet exposé sur le contenu hétérosidique de Jasmin, je vais décrire les quelques essais que j'ai effectués en vue d'obtenir le syringoside à partir des rameaux feuillus de *J. nudiflorum* récoltés en juin. Ainsi qu'il a été mentionné, l'indice déduit des résultats des essais biochimiques, et le fait de ne pas avoir de coloration violet bleu en additionnant la liqueur extractive déféquée d'acide sulfurique concentré, amènent à penser à la non-présence de syringoside dans la liqueur extractive expérimentée.

I. — *Essai d'obtention du syringoside à partie d'une poudre déféquée à la magnésie.* Au cours de la préparation de la liqueur extractive de Jasmin, 184 cm³ de celle-ci, non précipités par l'alcool (voir page 114) et correspondant à 200 g. de rameaux feuillus, avaient été mis de côté afin de préparer une poudre déféquée magnésienne, cette dernière a été obtenue en ajoutant, aux 184 cm³ de solution extractive, 20 g. de magnésie calcinée légère. Après avoir mélangé soigneusement, la bouillie fluide a été exposée à l'air jusqu'à poids constant ; on a obtenu finalement 47 g. de poudre verdâtre très fine.

TRAITEMENT DE LA POUDRE DÉFÉQUÉE MAGNÉSIEENNE. — Un premier traitement de la poudre déféquée a été effectué avec 500 cm³ d'ester acétique anhydre à l'ébullition, pendant 30 minutes. Par filtration à chaud, on a obtenu 435 cm³ de liqueur verte, lévogyre $\alpha = -15'$ ($l = 0,5$). La totalité de la liqueur a été concentrée jusqu'à début de trouble et transvasée dans un flacon. Le lendemain, un produit transparent était adhérent à la paroi du flacon et était facilement détachable à l'aide d'un agitateur ; au microscope, le produit se présentait comme étant constitué par des grains réfringents n'ayant pas une structure cristalline ; le produit avait une saveur amère ; une parcelle de ce dernier exposée à l'air s'est ramollie après quelques minutes, traitée par deux gouttes d'acide sulfurique concentré, elle a donné une coloration jaunâtre, et par dilution, le mélange a pris une teinte jaune orangé. Ceci montre que le produit expérimenté ne contenait pas de syringoside.

Une deuxième reprise de la poudre déféquée magnésienne a été effectuée avec 500 cm³ d'ester acétique, on a obtenu par

filtration à chaud, 450 cm³ de liqueur à peine jaunâtre, légèrement lévogyre $\alpha = -4'$ ($l = 0,5$). Par distillation jusqu'à trouble net, on a obtenu comme précédemment un produit transparent, hygroscopique, présentant les mêmes caractères que le corps déposé dans la première reprise.

Les deux liqueurs estéro-acétiques concentrées ont été réunies dans un ballon. Les produits formés adhérant à la paroi des récipients, ont été dissous à chaud dans 10 cm³ d'alcool à 95°, la solution a été complète ; la liqueur alcoolique n'a donné lieu à aucune trace de cristallisation, même après plusieurs jours.

Les liqueurs estéro-acétiques mises dans un ballon, ont été distillées à fond, et le résidu obtenu, verdâtre, a été dissous dans l'eau distillée de façon à avoir 100 cm³ de solution ; celle-ci était trouble et plusieurs filtrations n'ont amené aucun éclaircissement. Sur cette liqueur, on a effectué des essais biochimiques. La défécation du liquide a été opérée en l'additionnant de un centimètre cube d'extrait de Saturne pour 10 cm³ de solution, l'excès de plomb étant enlevé par l'addition de un centimètre cube de solution saturée de sulfate de sodium.

Les résultats exposés ci-dessous sont rapportés à 100 cm³ de liqueur primitive (1).

Rotation initiale ($l = 2$).....	—	1°40'
— après action de l'émulsine (3 jours).....	—	28'
— après action de l'émulsine (80 jours).....	+	8'
Matières réductrices initiales, en glucose (pour 100 cm ³)..	0 g.,	022
— — après action de l'émulsine (3 jours)	non	dosable
— — après action de l'émulsine (80 jours)	0 g.,	262 I = 133

L'action de l'émulsine a été rapide à son début ; on a obtenu, après 80 jours d'hydrolyse fermentaire, 0 g.,240 de substance réductrice exprimée en glucose et consécutivement, on a observé un changement de rotation vers la droite de 1°48', ce qui conduit à un indice de réduction enzymolytique 133, très rapproché de celui que l'on a trouvé en effectuant les essais biochimiques, directement sur la liqueur extractive de Jasmin. La liqueur étudiée ne contenait donc vraisemblablement que de la *jasmiflorine*.

(1) Au départ la liqueur déféquée additionnée d'acide sulfurique concentré, donnait une coloration rouge orangé intense, et consécutivement une odeur aromatique très nette se dégageait.

TRAITEMENT DE LA POUDDRE DÉFÉQUÉE MAGNÉSIIENNE PAR L'ALCOOL. — La poudre déféquée épuisée par l'ester acétique en vue de l'obtention des hétérosides, a été traitée par l'alcool à 95°.

Un premier traitement a été effectué avec 500 cm³ d'alcool à 95° à l'ébullition, pendant 30 minutes ; on a filtré et obtenu 475 cm³ de liqueur jaunâtre, lévogyre $\alpha = - 6'$ ($l = 0,5$) ; on l'a distillée jusqu'à 40 cm³ environ et transvasée bouillante dans un flacon. Après deux jours, un produit bien cristallisé s'était déposé, constitué par des aiguilles visibles à l'œil nu.

Une deuxième reprise de la poudre a été partiquée avec 500 cm³ d'alcool à 95° dans les mêmes conditions que précédemment. On a obtenu finalement une liqueur à peine teintée, ne donnant aucune déviation polarimétrique, on l'a concentrée jusqu'à 20 cm³ environ. Deux jours après, il ne s'était déposé qu'une faible quantité de produit cristallisé.

Les produits ont été recueillis et lavés avec 15 cm³ d'alcool à 95° et de l'éther sulfurique, on a obtenu ainsi 1 g.,312 de produit souillé par une matière jaunâtre. Une parcelle de ce corps traitée par l'acide sulfurique concentré ne donnait aucune coloration caractéristique.

Le corps brut a été purifié en le reprenant avec 25 cm³ d'alcool à 95° à chaud et en présence de noir animal ; la liqueur filtrée bouillante, incolore, a cristallisé immédiatement. On a obtenu finalement 0 g.,70 de produit parfaitement blanc. De ce corps, 0 g.,184 a été dissous dans l'eau de façon à avoir 10 cm³ de solution ; celle-ci examinée au polarimètre ne donnait aucune déviation appréciable ($l = 2$). 5 cm³ de la liqueur venant d'être examinée ont été additionnés de 0 g.,75 de borate de sodium, et complétés à 10 cm³ avec de l'eau distillée ; la nouvelle solution donnait une déviation polarimétrique $\alpha = + 32'$ ($l = 2$) ; le pouvoir rotatoire du produit en présence de borate de sodium a donc été trouvé :

$$[\alpha]_D = + 28^{\circ}9 \left(\frac{0,533 \times 10 \times 2}{0,184 \times 2} \right).$$

Cette valeur est donc aussi rapprochée que possible de 28°7, valeur trouvée par Em. BOURQUELOT (1) en opérant sur la mannite, dans les mêmes conditions.

On a donc obtenu à partir de 200 g. de rameaux feuillus

(1) E. BOURQUELOT. — Sur la volémité, nouvelle matière sucrée ; *Journ. Pharm. et Chim.*, 1895, (6), **2**, 385.

de *J. nudiflorum* 0 g.,700 de mannite, soit 3 g.,500 pour 1.000 g. de matière végétale. L'isolement du mannitol des Jasmins a été réalisé pour la première fois par VINTILESCO (1) à partir du *Jasminum officinale* L., ce même auteur l'a extrait du *J. nudiflorum* Lindl. en opérant sur des branches récoltées en Mai ; il a indiqué le mode d'obtention suivant, en partant de 2 g.,50 d'un produit cristallisé, présentant à la fois les propriétés du syringoside et de la mannite (2) : On dissout le mélange dans 100 cm³ d'eau contenant 5 cm³ d'acide sulfurique ; on met le tout au bain-marie bouillant pendant une heure. On laisse refroidir, on filtre afin d'éliminer la syringénine et on neutralise avec du carbonate de calcium ; on filtre et distille la liqueur à sec. On épuise le résidu, à chaud, avec de l'ester acétique saturé d'eau, on obtient ainsi par refroidissement de la mannite assez pure. Par recristallisation dans l'alcool à 95°, on obtient 2 g. de produit qui offre toutes les propriétés de la mannite. Dans le cas présent on ne peut donc parler de rendement. En ce qui concerne le *J. officinale*, VINTILESCO a obtenu 2 g. de mannite à partir de 2.000 g. de branches récoltées en Mai.

D'après les travaux de VINTILESCO, il semble que la mannite et le syringoside subissent des variations saisonnières inverses l'une de l'autre.

II. — *Essai d'obtention du syringoside du J. nudiflorum à partir d'une poudre déféquée plombique.* — Dans cet essai, l'extraction du syringoside va être tentée à nouveau, en utilisant cette fois une poudre déféquée plombique ; le sous-acétate de plomb employé dans la préparation de celle-ci entraînera donc la jasmipicrine et la jasmiflorine ; il ne passera alors, dans l'ester acétique, lors des reprises de la poudre par ce solvant, que l'hétéroside de VINTILESCO entraînable seulement par le sous-acétate de plomb ammoniacal et le syringoside, si toutefois ce dernier existe dans le Jasmin expérimenté ; il s'ensuit que la quantité de synringoside dissoute augmentera par rapport à la quantité totale de matière extractive contenue dans le solvant ; le syringoside cristallisera plus facilement ou tout au moins devra être plus aisément décelable.

(1) J. VINTILESCO. — Sur la présence de la « mannite » dans les Jasminées ; *Journ. Pharm. et Chim.*, 1907, (6), **25**, 373.

(2) Mélange vraisemblablement obtenu en épuisant un extrait mou aqueux de Jasmin par l'ester acétique saturé d'eau, d'autre part, l'auteur n'indique pas la quantité de matière végétale ayant été utilisée.

OBTENTION D'UNE POUDRE DÉFÉQUÉE. — On a opéré sur 350 cm³ de solution extractive dont la préparation a été donnée au début du paragraphe concernant le Jasmin et correspondant à 3.425 g. $\left(\frac{3.670 \times 350}{375} \right)$ de rameaux feuillus frais.

On a mélangé dans l'ordre suivant :

Solution extractive	350 cm ³
Extrait de Saturne $350 \times 2 = 700$	700 cm ³
Sulfate de sodium effleuri $\frac{700 + 350}{2} = 525$	525 g.
Carbonate de calcium $\frac{700}{8} = 87,5$	87 g.,5

Douze jours après avoir effectué ce mélange, la masse séchant difficilement, a été pesée : il y avait 1.720 g. de pâte qui ont été additionnés de 4 g. p. 100 g. de magnésie calcinée légère et de 100 g. de sulfate de sodium effleuri ; après une nouvelle exposition à l'air jusqu'à poids constant (30 jours), on a obtenu 1.326 g. de poudre jaune clair, représentant 3.425 g., c'est-à-dire 2,6 fois $\left(\frac{3425}{1326} \right)$ environ son poids de rameaux feuillus ; la poudre a été mise en sac de papier.

TRAITEMENT DE LA POUDRE DÉFÉQUÉE. — Le traitement a été effectué trois années après la préparation de la poudre. A ce moment, le produit, jaune, n'avait pas varié de poids ; la masse granuleuse a été pulvérisée à nouveau aussi finement que possible. On a opéré le traitement sur des portions de poudre de 200 g. représentant 516 g. $\left(\frac{3.425 \times 200}{1.326} \right)$ de rameaux.

Une première portion de poudre a été traitée par 2.000 cm³ d'ester acétique anhydre à l'ébullition, pendant 45 minutes ; on a filtré bouillant et obtenu une liqueur verte que l'on a concentrée à 200 cm³ environ et transvasée dans un flacon ; par le refroidissement la liqueur s'est troublée fortement. Le lendemain la liqueur s'était éclaircie et un produit blanc était adhérent à la paroi du récipient ; il se détachait facilement, on l'a recueilli et lavé avec de l'éther ; on a obtenu finalement un produit blanc jaunâtre, assez abondant, hygroscopique ; il a été mis immédiatement dans un petit ballon. Une parcelle du corps obtenu, dissoute dans un peu d'eau, donnait par addition d'acide sulfurique concentré, une teinte orangé foncé (absence de syringoside).

Le produit mis dans un ballon a été repris par 10 cm³ d'eau

à chaud, la solution a été complète. On a ajouté 0 g.,50 de noir animal, filtré, lavé le ballon et le filtre avec 5 cm³ d'eau bouillante ; finalement, on a obtenu une liqueur à peine teintée, qui après refroidissement, a été amorcée avec du syringoside ; après plusieurs jours il n'y avait aucune trace de cristallisation. La solution a été étendue à 25 cm³ avec de l'eau distillée, après cette opération, elle donnait une déviation polarimétrique $\alpha = -3^{\circ}58'$ ($l = 0,5$). Dix centimètres cubes de la liqueur ont été évaporés dans une capsule tarée, au bain-marie bouillant, puis la dessiccation a été terminée dans le vide sulfurique jusqu'à poids constant. Le résidu pesait 0 g.,499 et se présentait sous forme d'un produit blanc jaunâtre, dont le pouvoir rotatoire a été trouvé :

$$[\alpha]_D = -158^{\circ}9 \quad (p = 0 \text{ g.},499 ; V = 10 \text{ cm}^3 ; l = 0,5 ; \alpha = -3^{\circ}58').$$

Les traitements du produit par de nombreux solvants, afin de l'obtenir cristallisé, ont abouti à des résultats négatifs.

Dans cet essai on a donc extrait 1 g.,247 $\left(\frac{0,499 \times 25}{10} \right)$ de produit amorphe ayant un pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = -158^{\circ}9$, et cela à partir de 516 g. de rameaux feuillus de *J. nudiflorum*.

CONCLUSIONS. — Au cours des essais décrits dans ce paragraphe concernant les rameaux feuillus de *J. nudiflorum*, il n'a pas été possible d'obtenir du synringoside, soit en utilisant une poudre déféquée plombique, soit une poudre déféquée à la magnésie ; cette dernière a permis d'isoler facilement de la mannite, en la traitant par l'alcool. Quant à la poudre déféquée plombique, elle a conduit à l'obtention d'un produit amorphe ayant un pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = -158^{\circ}9$.

PARAGRAPHE II.

Essais sur le Lilas, *Syringa vulgaris* L.

Au début de ce chapitre on a fait ressortir, que contrairement aux assertions de KROMAYER, VINTILESCO avait montré par l'application de la méthode biochimique, que les feuilles de Lilas étaient les organes les plus riches en syringoside. Dans ce paragraphe, j'expose les recherches que j'ai effectuées dans le but d'extraire cet hétéroside en appliquant la

méthode étudiée dans ce Travail, aux feuilles, à l'écorce et aux bourgeons de Lilas.

La méthode utilisée par VINTILESCO pour isoler le syringoside de l'écorce de Lilas, a été décrite au début du Chapitre, il n'est donc pas nécessaire d'y revenir.

A. — *Feuilles de Lilas blanc. Récolte du 18 mai 1932.*

Les rameaux feuillus ont été récoltés le 18 mai 1932, à Dampierre (Seine-et-Oise) sur un arbuste en pleine floraison. Le 20 mai, on a détaché de ces rameaux 707 g. de feuilles dont la stabilisation et les épuisements ont été pratiqués avec 5.000 cm³ d'alcool à 90°. Par distillation des colatures, on a obtenu 3 g. d'extraït mou qu'on a dissous dans l'eau de façon à avoir 707 cm³ de liqueur représentant 707 g. de feuilles.

Des essais ont montré qu'il fallait employer 0 cm³,5 d'extraït de Saturne pour déféquer complètement 2 cm³ de solution extractive.

Sur une partie de cette dernière, on a fait agir successivement l'invertine, puis l'émulsine. Les résultats consignés ci-dessous, sont rapportés à 100 cm³ de liqueur extractive représentant 100 g. de feuilles fraîches.

Rotation initiale (l = 2).....	—	1°48'
— après action de l'invertine	—	1°56'
— après action de l'émulsine	+	56'
Matières réductrices initiales, en glucose (pour 100 cm ³)..	0 g.,600	
— — après action de l'invertine.....	0 g.,964	I = 2736
— — après action de l'émulsine.....	2 g.,056	I = 381

Il s'est donc produit par l'action de l'émulsine 0 g.,364 de matières réductrices correspondant à un changement de rotation vers la gauche de 8', ce qui conduit à un indice 2736 très éloigné de celui du saccharose (604) ; des indices de cet ordre ont été signalés par M. MASCRÉ et M. POUSSET (1) lors de travaux effectués par ces auteurs sur l'*Aucuba*.

L'action de l'émulsine s'est traduite par la formation de 1 g.,092 de substance réductrice exprimée en glucose et un changement de rotation vers la droite de 2°52', d'où on déduit un indice 381, ne correspondant pas à celui du syringoside (570) ; il était donc difficile de conclure à la présence de syrin-

(1) M. MASCRÉ et M. POUSSET. — Action des vapeurs de chloroforme, d'éther et de benzène sur les constituants glucidiques de la feuille d'« *Aucuba japonica* » Thunb. ; *Bull. Sc. Pharm.*, 1933, **40**, 257.

goside dans la liqueur extractive. Seule l'extraction pouvait permettre de répondre par l'affirmative. Quoiqu'il en soit, il faut constater que les variations observées par l'action de l'émulsine sont relativement importantes.

OBTENTION D'UNE POUDRE DÉFÉQUÉE. — On a opéré sur 557 cm³ de liqueur extractive représentant 557 g. de feuilles de Lilas ; on a mélangé dans l'ordre suivant :

Solution extractive	557 cm ³
Extrait de Saturne $\frac{557 \times 0,5}{2} = 139,2$	139 cm ³
Sulfate de sodium effleuri	557 g.
Carbonate de calcium $\frac{557}{4} = 139,2$	139 g.

Après exposition de la masse à l'air, jusqu'à poids constant, on a obtenu 771 g. de poudre jaune clair, représentant 557 g., c'est-à-dire 0,7 fois $\left(\frac{557}{771}\right)$ son poids de feuilles de Lilas.

TRAITEMENT DE LA POUDRE DÉFÉQUÉE. — Tous les essais de traitement de la poudre déféquée par l'ester acétique, par l'ester acétique saturé d'eau, par l'acétone, par l'alcool, ont abouti à des résultats négatifs. De plus, les produits obtenus en faible quantité par concentration des reprises, ne développaient aucune coloration caractéristique, traités par l'acide sulfurique concentré.

CONCLUSIONS. — De ces premiers essais sur les feuilles de Lilas, il ressort que celles-ci semblent contenir un principe autre que le syringoside, et dédoublable par l'émulsine ; il semble aussi que ce corps est solubilisé difficilement par les différents solvants au cours des traitements de la poudre déféquée.

B. — Feuilles de Lilas blanc. Récolte du 15 mai 1934.

Les feuilles récoltées à l'Hôpital Saint-Antoine (Paris) sur un arbuste défleuri, le 15 mai 1934, pesaient 1.560 g. La stabilisation et les épuisements ont été pratiqués avec 10.000 cm³ d'alcool à 80°. Par distillation des colatures, on a obtenu une liqueur aqueuse que l'on a amenée au volume de 1.560 cm³ représentant 1.560 g. de feuilles.

Des essais ont montré qu'il fallait 0 cm³,5 d'extrait de Saturne pour déféquer complètement 2 cm³ de solution extractive.

Sur une partie de cette liqueur, on a effectué des essais biochimiques dont les résultats sont rapportés à 100 cm³ de liqueur représentant 100 g. de feuilles fraîches.

Rotation initiale (1 — 2).....	—	34'
— après action de l'invertine	—	1°26'
— après action de l'émulsine	+	14'
Matières réductrices initiales, en glucose (pour 100 cm ³)..	0 g.,608	
— — après action de l'invertine.....	1 g.,104	I = 572
— — après action de l'émulsine.....	1 g.,988	I = 530

L'invertine a provoqué un retour de la déviation vers la gauche de 52', avec formation de 0 g.,496 de substance réductrice exprimée en glucose, ce qui conduit à un indice 572, voisin de celui du saccharose (604).

Par l'action de l'émulsine, il s'est produit 0 g.,884 de matières réductrices correspondant à un changement de rotation vers la droite de 1°40'. L'indice de réduction enzymolytique est donc 530, très rapproché de celui du syringoside (570). En admettant que l'émulsine n'ait agi que sur du syringoside, 100 cm³ de liqueur étudiée contiendraient, en se basant sur le poids de sucre réducteur libéré par l'émulsine, 1 g.,826 $\left(\frac{0,884 \times 100}{48,387} \right)$ de syringoside anhydre, la quantité se montrant théoriquement importante, l'obtention de l'hétéroside devait donc être une opération relativement facile, il n'en fut rien, même après avoir varié les modes de défécation.

I. — *Défécation par la magnésie.* — On a opéré sur 100 cm³ de liqueur extractive représentant 100 g. de feuilles, et devant contenir 1 g., 826 de syringoside. Ces 100 cm³ de liqueur ont été triturés avec 20 g. de magnésie calcinée légère, et le mélange, de couleur jaune d'or, a été mis à l'étuve à 37° ; après complète dessiccation, on a pulvérisé et obtenu finalement 33 g. de poudre jaune clair.

Le traitement de la poudre déféquée par l'ester acétique n'a fourni aucun résultat, à part l'obtention d'une faible quantité de produit ne donnant aucune coloration caractéristique par l'acide sulfurique concentré.

La reprise de la poudre par l'alcool à 95° a abouti à l'obtention de mannite.

II. — *Défécation par le sous-acétate de plomb.* — On a opéré sur 100 cm³ de liqueur extractive et on a mélangé dans l'ordre suivant :

Solution extractive	100 cm ³
Extrait de Saturne $\frac{100 \times 0,5}{2} = 25$	25 cm ³
Sulfate de sodium effleuré	100 g.
Carbonate de calcium	25 g.

Après dessiccation à l'air, on a obtenu 140 g. de poudre jaune clair.

Deux reprises de cette poudre déféquée, avec chaque fois, 1.000 cm³ d'ester acétique à l'ébullition, n'ont donné lieu à aucune trace de cristallisation après concentration. Les produits amorphes obtenus, en petite quantité, ne développaient aucune coloration caractéristique du syringoside, traités par l'acide sulfurique concentré.

De même, un traitement de la poudre avec l'alcool à 95° n'a abouti à aucun résultat.

D'autre part, l'emploi de poudres déféquées préparées, soit avec l'acétate neutre de plomb, soit avec l'acétate neutre de plomb et la magnésie, n'a pas conduit à l'obtention de syringoside quel que soit le solvant utilisé : ester acétique anhydre, ester acétique et alcool, acétone, ou alcool. Dans les cas les plus favorables, on obtenait de petites quantités de mannite.

Dans cette série d'essais il n'a donc pas été possible d'obtenir de syringoside, bien que l'on ait varié les solvants et les modes de défécation. Comme dans le cas du Jasmin, l'emploi de magnésie comme défécant, a permis d'obtenir facilement de la mannite à partir des feuilles de Lilas.

De plus, on voit que si les résultats des essais biochimiques conduisent à supposer la présence de syringoside, et même à calculer une teneur possible en ce principe (1 g., 826 p. 100 g. de feuilles dans le cas présent), ils ne permettent pas à eux seuls de conclure par l'affirmative, sur la présence de cet hétéroside.

Nous avons rassemblé dans un même tableau les résultats des essais biochimiques partagés par VINTILESCO (1) et nous-même, nous avons indiqué, de plus : les indices calculés d'après ces données, et les teneurs en syringoside calculées d'après les changements de rotation vers la droite produits par l'action de l'émulsine.

(1) *Loc. cit.*, page 111.

VINTILESCO

	Arbuste A	Arbuste B	Feuilles	Feuilles
	Feuilles	Feuilles	15 mai	18 mai
	13 avril	13 avril	1934	1932
<i>Rotation (l = 2) :</i>				
Initiale.....	— 7'	+ 5'	— 34'	— 1°48'
Après l'invertine.....	— 1°10'	— 1°	— 1°26'	— 1°56'
Après l'émulsine.....	+ 5'	+ 50'	+ 14'	+ 56'
<i>Matières réductrices :</i>				
Initiales.....	1 g.,152	1 g.,016	0 g.,608	0 g.,600
Après l'invertine.....	1 g.,800	1 g.,694	1 g.,104	0 g.,964
Après l'émulsine.....	2 g.,499	2 g.,738	1 g.,988	2 g.,056
<i>Par l'invertine :</i>				
Changement de rotation....	1°3'	1°5'	52'	8'
Sucre réducteur formé.....	0 g.,648	0 g.,678	0 g.,496	0 g.,364
Indice.....	617	626	572	2736
<i>Par l'émulsine :</i>				
Changement de rotation....	1°15'	1°50'	1°40'	2°52'
Sucre réducteur formé.....	0 g.,699	1 g.,044	0 g.,884	1 g.,092
Indice.....	559	569	530	381
Syringoside.....	1 g.,472	2 g.,159	1 g.,962	?

Remarques :

L'arbuste A avait des feuilles à moitié développées.

L'arbuste B avait des feuilles non complètement développées.

Récolte du 15 mai. — L'arbuste était défleuri et les fruits commençaient à se développer.

Récolte du 18 mai. — L'arbuste était en pleine floraison.

En ce qui concerne les études biochimiques effectuées sur les feuilles des arbustes A et B, VINTILESCO avait calculé les changements de rotation à droite donnés par l'hydrolyse des quantités de syringoside déduites des quantités de sucre réducteur formées par l'action de l'émulsine sur les liqueurs extractives. En présence de la concordance entre les valeurs calculées et les valeurs trouvées expérimentalement, l'auteur en avait déduit que les feuilles étudiées avaient une teneur notable en syringoside, mais il n'a pas mentionné non plus avoir obtenu cet hétéroside à partir des feuilles de Lilas.

C. — Ecorce de Lilas. Récolte du 5 janvier 1935.

Les branches portant des bourgeons, ont été récoltées le 5 janvier 1935 à l'hôpital Saint-Antoine (Paris) ; le même jour

on a effectué l'écorçage des branches, et obtenu 616 g. d'écorce dont la stabilisation et les épuisements ont été pratiqués avec 7.000 cm³ d'alcool à 80°. Par distillation des colatures, on a obtenu 640 cm³ de liqueur aqueuse marron brun, d'odeur agréable, représentant 616 g. d'écorce.

Des essais ont montré que 0 cm³,5 de sous-acétate de plomb liquide était nécessaire pour déféquer complètement 2 cm³ de solution extractive. La liqueur déféquée additionnée d'acide sulfurique donnait une belle coloration violet bleu (présence de syringoside).

Sur une portion de liqueur extractive, on a effectué les essais biochimiques. Les résultats sont rapportés à 100 g. d'écorce fraîche :

Rotation initiale (l = 2).....	+ 3°25'
— après action de l'invertine	+ 45'
— après action de l'émulsine (9 jours).....	+ 1°48'
— — — (20 jours).....	+ 2°21'
— — — (46 jours).....	+ 2°46'
Matières réductrices initiales, en glucose (pour 100 cm ³)..	0 g.,398
— — après action de l'invertine.....	1 g.,897 I = 562
— — après action de l'émulsine (9 jours)	2 g.,450 I = 527
— — — — (20 jours)	2 g.,823 I = 578
— — — — (46 jours)	3 g.,313 I = 702

Il s'est donc produit par l'action de l'invertine un changement de rotation vers la gauche de 2°40' correspondant à la formation de 1 g.,499 de substance réductrice exprimée en glucose, ce qui conduit à un indice de réduction enzymolytique 562, assez approché de celui du saccharose (604).

Quant à l'action de l'émulsine, elle s'est traduite, après avoir été maintenue : 9 jours, 20 jours et 46 jours, par des changements de rotation vers la droite de : 1°3', 1°36', 2° 1', correspondant à la formation de : 0 g.,553, 0 g.,926, 1 g.,416 de substance réductrice, valeurs auxquelles correspondent les indices suivants : 527, 578, 702.

De ces résultats, on peut conclure que durant les 20 premiers jours, l'émulsine a agi exclusivement sur du syringoside si on s'en rapporte aux indices trouvés, tandis qu'entre le 20° et le 46° jour, l'émulsine a agi sur un mélange d'hétérosides, ou ce qui est plus vraisemblable, sur un mélange de syringoside et d'un polysaccharide, devant être le stachyose, dont l'extraction à partir du *Jasminum officinale* L. a été réalisée par

VINTILESCO (1) : en effet, l'indice de valeur élevée trouvé après 46 jours d'action de l'émulsine, s'explique par le fait que ce ferment, hydrolysant du manninotriose (dans le cas où le stachyose serait le polysaccharide prévu), amène une augmentation de la quantité des sucres réducteurs en même temps qu'un changement de rotation vers la gauche, changement neutralisant optiquement une partie de celui ayant lieu vers la droite, consécutif à l'hydrolyse du syringoside, d'où il découle une augmentation de la valeur de l'indice de réduction enzymolytique. Un fait identique a été étudié en détail au cours des essais effectués sur le *Taxus*, où l'on avait affaire dans ce cas, à un mélange de raffinose et de taxicatoside.

De plus, le fait d'avoir observé cette variation de l'indice entre le 20° et le 46° jour, s'explique par la lenteur d'action de l'émulsine sur le manninotriose, ainsi que l'a montré VINTILESCO (2).

Un dernier fait, celui d'avoir une liqueur qui est restée toujours nettement dextrogyre au cours des essais biochimiques, corrobore l'hypothèse formulée quant à la présence d'un polysaccharide dans l'écorce de Lilas.

Dans le cas présent, du changement de rotation vers la droite observé au cours de l'étude biochimique, on peut déduire que la liqueur étudiée contenait au moins 2 g.,374 (3) ($1,178 \times 2,016$) de syringoside, dans un volume représentant 100 g. d'écorce.

OBTENTION D'UNE POUDRE DÉFÉQUÉE. — On a opéré sur 100 cm³ de liqueur extractive correspondant à 96 grammes $\left(\frac{616 \times 100}{640} \right)$ d'écorce.

On a mélangé dans l'ordre suivant :

Solution extractive	100 cm ³
Extrait de Saturne $\frac{100 \times 0,5}{2} = 25$	25 cm ³
Sulfate de sodium effleuré	100 g.
Carbonate de calcium	25 g.

La masse a pris une teinte jaune verdâtre, et la dessicca-

(1) *Loc. cit.*, page 115.

(2) J. VINTILESCO. -- Etude de l'action des ferments sur le stachyose ; *Journ. Pharm. et Chim.*, 1909, (6), **30**, 167.

(3) On a calculé qu'un changement de rotation vers la droite de 1°, correspond à l'hydrolyse par l'émulsine, de 1 g.,178 de syringoside anhydre.

tion s'est opérée très facilement, cette dernière étant terminée, on a obtenu 147 g. de poudre jaune clair, représentant 96 g., c'est-à-dire sensiblement 0,6 fois $\left(\frac{96}{147}\right)$ son poids d'écorce.

TRAITEMENT DE LA POUDRE DÉFÉQUÉE. — Un premier traitement de la poudre déféquée a été effectué avec 500 cm³ d'ester acétique anhydre, à l'ébullition, pendant 20 minutes. Par filtration à chaud, on a recueilli dans un flacon, 420 cm³ de liqueur incolore, qui un jour après, avait laissé déposer un produit cristallisé, ce dernier recueilli, pesait 0 g.,20 après exposition à l'air.

Un deuxième épuisement a été pratiqué avec la liqueur estéro-acétique séparée des cristaux, précédemment. Après filtration à chaud et un repos de 24 heures, il ne s'était produit aucune trace de cristallisation. La liqueur a été concentrée jusqu'à obtention d'un trouble léger, le lendemain, la cristallisation n'ayant pas eu lieu, on a ajouté au liquide 5 gouttes d'eau, en agitant énergiquement à chaque addition, plusieurs jours après, un produit blanc cristallisé s'était déposé.

Une troisième reprise de la poudre déféquée a été opérée avec 500 cm³ d'ester acétique récupéré, mais non desséché. On a filtré à chaud, le filtrat incolore a été concentré jusqu'à obtention d'un trouble ; un jour après, un produit blanc jaunâtre, non cristallisé, s'étant déposé, on a ajouté à la liqueur de l'eau goutte à goutte, en agitant énergiquement à chaque addition ; à la douzième goutte, un dépôt poisseux s'étant formé, on a transvasé le liquide dans un autre flacon ; après amorçage, la liqueur a cristallisé.

Un quatrième traitement de la poudre a été fait avec 500 cm³ d'ester acétique récupéré ; la liqueur filtrée à chaud, traitée comme précédemment, a fourni encore un produit cristallisé.

Tous les produits obtenus dans ces trois derniers traitements ont été recueillis, et pesaient globalement 0 g.,350, après lavage et exposition à l'air.

On a donc extrait en totalité 0 g.,55 de produit, une parcelle de celui-ci, traitée par l'acide sulfurique concentré développait une coloration rouge violacé, et par dilution du mélange avec de l'eau, la teinte est devenue bleue.

Les déterminations du pouvoir rotatoire et du point de fusion du corps obtenu ont montré que l'on avait affaire à du syringoside impur.

CONCLUSIONS. — Il a été possible dans cet essai, d'isoler, par l'emploi d'une poudre déféquée plombique, 0 g.,55 de syringoside brut, à partir de 96 g. d'écorce de Lilas, ou 5 g.,72 à partir de 1.000 g. Si l'on compare ce résultat à celui obtenu par VINTILESCO (1), qui a extrait 1 g.,25 de syringoside brut de 1.000 g. d'écorce de Lilas, la méthode étudiée s'avère comme étant très satisfaisante.

D. — *Ecorce de Lilas. Récolte du 9 février 1935.*

Les branches de Lilas ont été récoltées le 9 février 1935, à l'hôpital Saint-Antoine (Paris), le même jour, on a séparé des branches 897 g. d'écorce dont la stabilisation et les épuisements ont été effectués avec 7.000 cm³ d'alcool à 83°. La distillation des colatures a fourni un résidu aqueux, marron, du volume de 500 cm³.

Des essais ont montré que un centimètre cube de sous-acétate de plomb liquide était nécessaire pour déféquer complètement 2 cm³ de liqueur extractive.

ESSAIS BIOCHIMIQUES. — La liqueur utilisée pour ces essais a été préparée de la façon suivante : 50 cm³ de solution extractive, représentant 89 g.,7 $\left(\frac{897 \times 50}{500} \right)$ d'écorce, ont été additionnés de 12 cm³,5 d'extrait de Saturne (ce volume représente la moitié de ce qui est nécessaire pour obtenir une complète défécation), puis le mélange a été étendu à 150 cm³ avec de l'eau distillée. On a filtré, essoré et lavé le précipité ; finalement on a obtenu une liqueur jaunâtre dont le plomb a été éliminé par l'hydrogène sulfuré ; après filtration, essorage et lavage, on a recueilli 250 cm³ de liquide qui ont été distillés à fond, à basse température, sous pression réduite. Le résidu, jaune marron, a été repris par l'eau de façon à avoir 89 cm³,7 de solution représentant 89 g.,7 d'écorce.

Sur cette liqueur ainsi préparée, afin d'éliminer une partie des matières tanniques, ainsi que l'a préconisé A. FICHTENHOLZ (2), on a fait agir successivement l'invertine et l'émulsine. Les résultats obtenus, consignés ci-dessous, sont rapportés à 100 g. d'écorce.

(1) *Loc. cit.*, page 111.

(2) *Loc. cit.*, page 21.

Rotation initiale (1 = 2).....	+ 2°27'	
— après action de l'invertine	+ 31'	
— après action de l'émulsine (3 jours).....	+ 1°33'	
— — — (8 jours).....	+ 2°27'	
— — — (14 jours).....	+ 2°27'	
Matières réductrices initiales, en glucose (pour 100 cm ³)..	0 g.,426	
-- -- après action de l'invertine.....	1 g.,701	I = 659
-- -- après action de l'émulsine (3 jours)..	1 g.,962	I = 253
-- -- — (8 jours)	2 g.,350	I = 335
-- -- — (14 jours).	2 g.,819	I = 578

Il s'est produit sous l'action de l'invertine un changement de rotation vers la gauche de 1°56' et une formation de 1 g.,275 de sucre réducteur. L'indice de réduction enzymolytique (659) déduit de ces valeurs est un peu plus élevé que celui du saccharose. Si on admet que le sucre réducteur formé est du sucre interverti, il provient de 1 g.,211 ($1,275 \times 0,95$) de saccharose, qui dissous dans de l'eau de façon à avoir 100 cm³ de solution, donne une déviation $\alpha = + 1°,610$ $\left(\frac{+ 66,5 \times 2 \times 1,211}{100} \right)$. Quant à la déviation produite par

le sucre interverti, elle est $\alpha = - 0°,497$ $\left(\frac{- 19,5 \times 2 \times 1,275}{100} \right)$

Ce changement de rotation vers la gauche est alors de 2°,107 ou 2°6' ($1,610 + 0,497$), au lieu de 1°56' trouvé expérimentalement, ce qui donne une différence de 10' entre les deux valeurs, il est donc difficile de conclure sur la présence d'un sucre autre que le saccharose. Toutefois, on doit remarquer que durant les essais biochimiques, la liqueur est restée nettement dextrogyre.

En ce qui concerne l'émulsine, les dosages ont été effectués après 3, 8 et 14 jours d'action ; ce ferment a provoqué des changements de rotation vers la droite de : 1°2', 1°56' et 1°56', avec formation de 0 g.,261, 0 g.,649, 1 g.,118 de substance réductrice, ce qui donne des indices : 253, 335 et 578. Il semble que l'émulsine a agi sur un mélange de polyholoside et de plusieurs hétérosides dont le syringoside ferait partie, puisque, ainsi qu'il a été dit, la liqueur extractive déféquée donnait, additionnée d'acide sulfurique, une belle coloration bleue.

De cette étude biochimique, on ne peut donc déduire que la quantité minimum de syringoside contenue dans la liqueur étudiée.

A titre documentaire, on a rassemblé dans un même tableau, les résultats des essais biochimiques effectués sur l'écorce de Lilas, par VINTILESCO (1) et par nous-même. Dans ce tableau, on a indiqué les indices de réduction enzymolytique calculés d'après les résultats expérimentaux, ainsi que les teneurs en syringoside déduites des changements de rotation à droite.

REMARQUE. — Dans ses essais, VINTILESCO a fait agir l'émulsine 3 jours, tandis que dans les nôtres, nous avons maintenu l'action de ce ferment, 46 jours dans un cas (écorce du 5 janvier) et 14 jours dans l'autre (9 février).

	VINTILESCO			VINTILESCO arbuste A
	Ecorce 5 janvier 1935	Ecorce 6 février 1906	Ecorce 9 février 1936	Ecorce 13 avril 1906
<i>Rotation (1 = 2) :</i>				
Initiale.	+ 3°25'	+ 2°	+ 2°27'	— 12'
Après action de l'invertine..	+ 45'	— 1°	+ 31'	— 1°17'
Après action de l'émulsine..	+ 2°46'	— 2'	+ 2°27'	— 38'
<i>Matières réductrices :</i>				
Initiales	0 g., 398	0 g., 648	0 g., 426	0 g., 380
Après action de l'invertine..	1 g., 897	2 g., 448	1 g., 701	0 g., 998
Après action de l'émulsine..	3 g., 313	3 g., 012	2 g., 819	1 g., 404
<i>Par l'invertine :</i>				
Changement de rotation....	2°40'	3°	1°56'	1°5'
Sucre réducteur formé.....	1 g., 499	1 g., 800	1 g., 275	0 g., 618
Indice	562	600	659	570
<i>Par l'émulsine :</i>				
Changement de rotation....	2°1'	58'	1°56'	39'
Sucre réducteur formé.....	1 g., 416	0 g., 564	1 g., 118	0 g., 406
Indice	702	583	578	623
Syringoside	2g., 375	1 g., 138	2 g., 277	0 g., 766

OBTENTION D'UNE POUDRE DÉFÉQUÉE. — On a opéré sur 100 cm³ de solution extractive représentant 179 g. $\left(\frac{897 \times 100}{500}\right)$ d'écorce de Lilas.

On a mélangé dans l'ordre suivant :

Solution extractive	100 cm ³
Extrait de Saturne $\frac{100 \times 1}{2} = 50$	50 cm ³
Sulfate de sodium effleuri	100 g.
Carbonate de calcium	25 g.

(1) *Loc. cit.*, page 111.

Après exposition à l'air jusqu'à ce que le poids du mélange ne varie plus, on a obtenu 165 g. de poudre jaune représentant sensiblement son poids d'écorce.

TRAITEMENT DE LA POUDRE DÉFÉQUÉE PAR L'ESTER ACÉTIQUE.

— Un premier traitement de la poudre déféquée a été effectué avec 500 cm³ d'ester acétique anhydre, à l'ébullition, pendant 20 minutes ; on a filtré à chaud et on a obtenu une liqueur à peine jaunâtre, dans laquelle un produit cristallisé s'était déposé deux jours après ; on l'a recueilli, il pesait 0 g.,15 après exposition à l'air. Une parcelle du produit traitée par l'acide sulfurique développait une teinte marron, devenant bleue par addition d'une goutte d'eau au mélange ; on a donc obtenu 0 g.,15 de syringoside impur.

La liqueur estéro-acétique, séparée des cristaux, avait un volume de 300 cm³, elle a été complétée à 500 cm³ avec du solvant neuf ; avec ce liquide, on a effectué une deuxième reprise de la poudre déféquée, la liqueur filtrée bouillante, n'avait donné le lendemain qu'une très faible quantité de produit cristallisé ; la solution a été concentrée jusqu'à obtention d'un trouble léger ; transvasée dans un flacon, elle a laissé déposer, par refroidissement, des flocons et un vernis opalin (1) sur la paroi du récipient. La liqueur et les flocons ont été transvasés dans un autre flacon, puis on a ajouté au contenu de ce dernier de l'eau goutte à goutte, en agitant énergiquement après chaque addition ; à la huitième goutte, une petite quantité de produit marron s'est déposée ; on a transvasé la liqueur dans un autre flacon et ajouté encore deux gouttes d'eau ; finalement on a amorcé, l'amorce a blanchi après quelques minutes, puis la liqueur s'est troublée et des flocons se sont déposés, qui examinés au microscope, avaient une structure cristalline. Le corps a été recueilli après quelques jours, le produit pesait 0 g.,200 après lavage et exposition à l'air.

Une troisième reprise effectuée avec 500 cm³ d'ester acétique, a donné encore 0 g.,17 de syringoside brut, en opérant dans les mêmes conditions que précédemment.

Il a donc été extrait en totalité, à partir de 179 g. d'écorce de Lilas, 0 g.,520 de syringoside brut, soit 2 g.,905 en rapportant à 1.000 g. de matière végétale.

(1) Le vernis dissous dans quelques cm³ d'eau précipitait par le chromate de potassium en milieu acétique (plomb). La solution additionnée d'acide sulfurique concentré, donnait une teinte violet pourpre ; le mélange, étendu d'eau, a pris une teinte bleu rosé.

TRAITEMENT DE LA POUDRE DÉFÉQUÉE PAR L'ACÉTONE. — La poudre déféquée traitée par l'ester acétique a été reprise avec 500 cm³ d'acétone à l'ébullition, pendant 30 minutes. Par filtration de la liqueur à chaud, on a recueilli une solution acétonique incolore, ne donnant aucune déviation polarimétrique. Par distillation à fond on a obtenu un résidu jaunâtre, peu abondant, dégageant une odeur d'acide acétique. Ce résidu, traité par l'ester acétique n'a pas conduit à l'obtention de syringoside. L'extrait repris par quelques cm³ d'eau a donné une solution, qui filtrée, présentait les réactions des sels de plomb et des acétates.

CONCLUSIONS. — Dans les deux essais concernant l'écorce de Lilas, il a été possible, par l'emploi d'une poudre déféquée plombique, d'obtenir dans un cas 5 g.,720 de syringoside brut à partir de 1.000 g. d'écorce de Lilas récoltée le 5 janvier 1935, et 2 g.,905 à partir de 1.000 g. d'écorce récoltée le 9 février 1935.

Quant aux essais biochimiques effectués sur des liqueurs extractives de ces écorces, il semble assez délicat de les interpréter ; il semble que ces écorces contiennent, tout au moins aux époques considérées, un ou des hétérosides différents du syringoside et peut-être un polyholoside.

E. — Bourgeons de Lilas.

26 g. de bourgeons de Lilas, récoltés le 5 janvier 1935 à l'hôpital Saint-Antoine (Paris), ont été stabilisés et épuisés avec 800 cm³ d'alcool à 80°.

On a obtenu finalement, par distillation des colatures, 85 cm³ de liqueur aqueuse, dont 1 cm³ nécessitait l'emploi de 0 cm³,1 de sous acétate de plomb liquide pour être déféqué complètement.

Obtention d'une poudre déféquée. — On a opéré sur 83 cm³ de liqueur extractive représentant sensiblement 25 g. $\left(\frac{26 \times 83}{85} \right)$ de bourgeons de Lilas.

On a mélangé dans l'ordre suivant :

Solution extractive	83 cm ³
Sous acétate de plomb liquide $83 \times 0,1 = 8,3$	8 cm ³ ,3
Sulfate de sodium effleuré	83 g.
Carbonate de calcium	5 g.

Par exposition de la masse à l'air, jusqu'à poids constant, on a obtenu 108 g. de poudre jaune verdâtre, représentant 0,23 fois $\left(\frac{25}{108}\right)$ environ son poids de bourgeons.

TRAITEMENT DE LA POUDRE DÉFÉQUÉE. — La poudre déféquée a été traitée avec 500 cm³ d'ester acétique anhydre, à l'ébullition, pendant 20 minutes. Par filtration à chaud on a obtenu une liqueur verte, que l'on a concentrée jusqu'à obtention d'un trouble léger ; par le refroidissement, un produit blanc, amorphe, s'est déposé ; on a ajouté alors au contenu du flacon, de l'eau goutte à goutte, en ayant soin d'agiter énergiquement à chaque addition, cette dernière a été faite jusqu'à ce qu'il se dépose un produit poisseux ; la liqueur a été alors transvasée dans un autre récipient, et on a continué l'addition d'eau jusqu'à formation d'un trouble léger ; à ce moment, un produit blanc, cristallisé, s'est déposé, on l'a recueilli après quelques jours ; on a obtenu, après lavage et exposition à l'air, 0 g.,07 de corps dont une parcelle traitée par l'acide sulfurique concentré développait une teinte verdâtre, passant au bleu, par addition d'une goutte d'eau.

CONCLUSIONS. — Dans cet essai, on a donc extrait, par l'emploi d'une poudre déféquée plombique 0 g.,070 de syringoside brut, à partir de 25 g. de bourgeons de Lilas, soit 2 g.,80 en rapportant à 1.000 g. alors que KROMAYER (1) donnait ces organes comme contenant seulement des traces de syringoside.

PARAGRAPHE III.

Essais sur le Troène, *Ligustrum vulgare* L.

Ainsi qu'il a été dit au début de ce Chapitre, VINTILESCO avait repris l'étude des Troènes. Dans ce but, il avait effectué des essais biochimiques sur les feuilles et l'écorce du *Ligustrum vulgare* L. et du *Ligustrum lucidum* Buch. Ham. Des résultats obtenus au cours de ces essais, VINTILESCO avait déduit que les feuilles de ces végétaux, tout au moins en ce qui concerne le *Ligustrum vulgare*, contrairement aux assertions de KROMAYER sont très riches en syringoside, et à la suite de ces constatations, VINTILESCO a extrait le syringoside à partir

(1) *Loc. cit.*, page 110.

des feuilles de *Ligustrum lucidum* (1). Voici, résumée, la méthode suivie par cet auteur. On prépare, à partir des feuilles de ce dernier végétal, un extrait mou, suivant le mode opératoire indiqué pour l'écorce de Lilas. L'extrait est alors épuisé par l'ester acétique saturé d'eau. Chaque reprise est abandonnée au refroidissement et le syringoside cristallise à la longue ; VINTILESCO indique, que contrairement à ce qui se passe pour l'écorce de Lilas, dans le cas présent, les liqueurs estéro acétiques sont plus colorées et sont chargées d'une substance jaune, qui par le refroidissement se dépose et englobe ainsi les cristaux formés, c'est d'ailleurs pourquoi l'auteur recommande de traiter ces derniers par l'alcool froid afin d'éliminer la substance jaune. Finalement, les cristaux sont purifiés par une recristallisation dans l'eau. En opérant ainsi, VINTILESCO a isolé 0 g.,50 de syringoside, à partir de 500 g. de feuilles de *Ligustrum lucidum*, en traitant l'extrait mou préparé à partir de ces dernières, trois fois avec 200 cm³ d'ester acétique saturé d'eau.

Au sujet de la substance accompagnant le syringoside dans cette extraction, voici ce qu'écrit VINTILESCO : « Il y a, en « particulier une substance amère, jaune, amorphe, assez mal « déterminée, qui paraît être identique à celle que KROMAYER « a séparée du lilas (syringopicroine) et du troène commun « (ligustropicroine) ; cette substance accompagne la syringine « dans tous les dissolvants et même facilite la solubilité de « cette dernière. Je n'ai pas poussé mes recherches sur cette « substance amorphe, que j'ai séparée du *Ligustrum lucidum* « à côté de la syringine, mais je suis porté à croire, d'après « quelques essais, que cette substance, en particulier à côté « d'autres encore, constitue un milieu favorable dans la « plante pour maintenir en dissolution des quantités parfois « énormes de syringine, comme c'est le cas avec les feuilles « de *Ligustrum lucidum* soumises au traitement précédent.

« Une étude spéciale de cette substance, considérée par « KROMAYER comme un produit d'oxydation ultérieure de la « syringénine, pourra établir s'il existe réellement une parenté entre elle et la syringénine ».

Dans ce paragraphe, j'ai effectué un certain nombre de recherches dans le but d'extraire le syringoside des feuilles et de l'écorce du *Ligustrum vulgare*, en leur appliquant la méthode plombique étudiée dans ce Travail.

(1) Remarquons bien qu'il s'agit ici non du Troène vulgaire, *Ligustrum vulgare*, mais d'une autre espèce ornementale.

A. — Feuilles de Troène. — Récolte du 1^{er} août 1932.

Les feuilles de Troène ont été récoltées, le 1^{er} août 1932, à l'hôpital Saint-Antoine (Paris) ; elles pesaient 816 g. ; il a été utilisé pour les stabiliser et les épuiser, 5.000 cm³ d'alcool à 95°. Par distillation des colatures, on a obtenu une liqueur aqueuse, qui, amenée au volume de 816 cm³, représentait 816 g. de feuilles de Troène.

Des essais ont montré qu'un centimètre cube de liqueur extractive était déféqué complètement par 0 cm³,25 d'extrait de Saturne.

Sur une portion de la liqueur extractive, on a effectué les essais biochimiques. Les résultats consignés ci-dessous sont rapportés à 100 g. de feuilles fraîches.

Rotation initiale (l = 2)	— 1°50'
— après action de l'invertine	— 2°10'
— après action de l'émulsine (68 jours)	+ 18'
Matières réductrices, en glucose (pour 100 cm ³)	0 g.,760
— — après action de l'invertine	1 g.,080 I = 960
— — après action de l'émulsine (68 jours) .	1 g.,820 I = 300

Par l'action de l'invertine, il s'est produit un changement de rotation vers la gauche de 20' avec formation de 0 g.,320 de substance réductrice, ce qui conduit à un indice 960 éloigné de celui du saccharose (604) ; un fait analogue a été remarqué au cours d'essais biochimiques effectués sur les feuilles de Lilas où un indice 2.736 a été trouvé (1).

Quant à l'émulsine, elle a provoqué un changement de rotation vers la droite de 2°28' correspondant à la formation de 0 g.,740 de matières réductrices exprimées en glucose, ce qui donne un indice de réduction enzymolytique 300, ne permettant pas de conclure, *a priori*, à la présence de syringoside dont l'indice est 570.

OBTENTION D'UNE POUDRE DÉFÉQUÉE. — On a opéré sur 670 cm³ de solution extractive représentant 670 g. de feuilles de Troène. On a mélangé dans l'ordre suivant :

Solution extractive	670 cm ³
Sous acétate de plomb liquide $\frac{670 \times 0,25}{1} = 167,5$	167 cm ³
Sulfate de sodium effleuré	670 g.
Carbonate de calcium $\frac{670}{4} = 167$	167 g.

(1) Voir page 127.

Après dessiccation de la masse d'air, on a obtenu 1.014 g. de poudre jaune clair, représentant 670 g., c'est-à-dire $0,6 \left(\frac{670}{1.014} \right)$ fois environ son poids de feuilles de Troène. Cette poudre a été conservée en sac de papier.

TRAITEMENT DE LA POUDRE DÉFÉQUÉE. — Cinq années après sa préparation, la poudre déféquée a été traitée en vue de l'obtention du syringoside. Au moment de son utilisation, la poudre n'avait pas varié de poids, et l'aspect n'avait pas changé. Deux grammes de cette poudre ont été agités avec quelques cm³ d'eau ; par filtration, on a obtenu une liqueur, qui additionnée d'acide sulfurique concentré, ne donnait pas les réactions colorées caractéristiques du syringoside.

Quoi qu'il en soit, la totalité de la poudre a été traitée une première fois avec 2.000 cm³ d'ester acétique anhydre à l'ébullition, pendant 45 minutes.

Par filtration à chaud, on a obtenu 1.100 cm³ de liqueur incolore ne donnant aucune déviation polarimétrique ; la liqueur a été distillée jusqu'à obtention d'un liquide présentant un léger trouble, la solution a été transvasée bouillante dans un flacon ; deux jours après, une faible quantité de poudre blanche s'était déposée, une parcelle de celle-ci traitée par l'acide sulfurique ne développait pas de teinte caractéristique.

En présence de ce résultat, on a repris la poudre déféquée par 2.000 cm³ de mélange, contenant pour 100 cm³ : ester acétique, 80 cm³ ; alcool à 83°, 20 cm³ ; après une ébullition de 30 minutes, et un repos de vingt-quatre heures, on a filtré et obtenu 1.700 cm³ de liqueur jaune, lévogyre $\alpha = -10'$ ($l = 0,5$). 3 cm³ de cette reprise ont été évaporés au bain-marie bouillant, le résidu vernissé a été repris par 2 cm³ d'eau, et la solution obtenue a été additionnée d'acide sulfurique concentré, ce qui a amené la formation d'un précipité (plomb), de plus une coloration rose s'est développée.

La totalité de la reprise a été distillée, lorsqu'il ne restait plus que 500 cm³ de liqueur dans le ballon, celle-ci s'est troublée, et après un repos de douze heures, un extrait marron s'était déposé ; la distillation a été continuée afin de chasser tout le solvant, le résidu obtenu, marron, a été repris par 85 cm³ d'alcool à 95°, la solution a été complète ; à celle-ci on a ajouté goutte à goutte, de mélange ainsi composé : alcool à 95°, un volume ; acide sulfurique, deux volumes ; jusqu'à

ce qu'il ne se produise plus de précipité (1). On a centrifugé, la liqueur acide, séparée, a été mise en contact avec du carbonate de calcium pendant douze heures, on a centrifugé à nouveau, une portion de la liqueur surnageante (acide au tournesol) a été diluée avec de l'eau, la solution obtenue ne donnait pas la réaction des sulfates ; il ne restait donc dans la liqueur alcoolique que de l'acide acétique. La solution a été distillée à fond, à basse température, sous pression réduite ; le résidu jaunâtre a été repris par 10 cm³ de mélange : chloroforme, 2 volumes ; alcool à 95°, 1 volume (2), la solution à chaud a été complète ; par refroidissement, et même après plusieurs jours, il ne s'était produit aucune trace de cristallisation. Finalement, la solution alcool chloroforme a été distillée à fond et le résidu a été dissous dans l'eau distillée de façon à obtenir 100 cm³ de solution ; celle-ci étant trouble, a été agitée avec du noir animal, finalement on a obtenu 90 cm³ de liqueur jaune lévogyre $\alpha = -32'$ ($l = 0,5$), ne donnant qu'un faible louche avec l'acétate neutre de plomb, mais précipitant par le sous acétate de plomb.

La totalité de la solution a été additionnée de 5 cm³ de réactif de Courtonne, puis à la liqueur filtrée on a ajouté de l'extrait de Saturne en léger excès. On a centrifugé et obtenu une liqueur que l'on a mise de côté, elle a été désignée, *liqueur A* ; quant au culot de centrifugation, il a été mis, après lavage, en suspension dans 30 cm³ d'eau et décomposé par une solution d'acide oxalique au dixième. Après filtration, neutralisation avec du carbonate de calcium, nouvelle filtration, on a recueilli une liqueur jaune, que l'on a complétée à 50 cm³ avec de l'eau distillée, cette nouvelle liqueur a été désignée, *liqueur B*.

La *liqueur A* a été traitée par l'acide oxalique, en opérant comme précédemment, on a obtenu 100 cm³ de liqueur légèrement jaunâtre.

Sur chaque liqueur, on a fait agir l'émulsine. Les résultats obtenus sont consignés ci-dessous.

(1) Cette opération a été effectuée afin d'éliminer les sels, en particulier les sels de plomb. On obtient finalement une liqueur alcoolique acide, contenant en plus des principes organiques : de l'acide sulfurique en léger excès et de l'acide acétique. D'autre part, l'emploi d'un mélange acide sulfurique-alcool, se justifie par le fait que l'on ne voulait pas utiliser d'acide sulfurique pur et ne pas introduire d'eau dans la solution alcoolique primitive.

(2) Ce mélange avait été utilisé par VINTILESCO pour séparer le syringoside de la jasmiflorine (voir page 118).

Liquueur A :

Au départ :

Déviatiou (l = 2)	— 44'
Sucre réducteur (pour 100 cm ³ de liqueur)....	0 g.,014

Après action de l'émulsine (8 jours) :

Déviatiou	+ 4'
Sucre réducteur (pour 100 cm ³ de liqueur)....	0 g.,153

Il s'est donc formé sous l'action de l'émulsine 0 g.,139 de substance réductrice et consécutivement un changement de rotation vers la droite de 48' a eu lieu, ce qui conduit à un indice 173.

Liquueur B :

A ce sujet, on n'indiquera que le changement de rotation vers la droite, soit 16', car la quantité de substance réductrice formée n'a pu être déterminée, tout au moins par la méthode de Bertrand, les variations observées étant par trop faibles.

D'après ces résultats, il y a donc lieu de supposer que l'on se trouve en présence d'hétérosides autres que le syringoside, hétérosides à pouvoir rotatoire élevé, mis en évidence par VINTILESCO dans le *Jasminum nudiflorum*.

CONCLUSIONS. — Dans ce premier essai sur les feuilles de Troène, ainsi que l'avaient fait prévoir les essais biochimiques, il n'a pas été possible d'extraire de syringoside ; le ou les principes passés dans le solvant (ester acétique alcool) semblent être voisins de ceux mis en évidence par VINTILESCO dans le *Jasminum nudiflorum*.

B.— *Rameaux feuillus de Troène. — Récolte du 7 octobre 1933.*

5.010 g. de rameaux feuillus de Troène (ces rameaux comprenant les feuilles et les portions de branches vertes) ont été récoltés le 7 octobre 1933, à l'hôpital Saint-Antoine (Paris). La stabilisation et les épuisements ont été pratiqués avec 17.000 cm³ d'eau ; on a obtenu finalement par distillation des décoctions, 8.800 cm³ de liqueur trouble, marron, représentant 5.010 g. de rameaux feuillus verts de Troène.

Des essais ont montré qu'un cm³ de solution extractive était déféqué complètement par 0 cm³,25 d'extrait de Saturne.

Sur cette liqueur extractive, on a effectué des essais biochimiques. Les résultats sont rapportés à 100 g. de rameaux feuillus.

Rotation initiale (l = 2)	— 1°3'
— après action de l'invertine	— 2°5'
— après action de l'émulsine	— 0°42'
Matières réductrices initiales, en glucose (pour 100 cm ³) ..	0 g.,574
— — après action de l'invertine	1 g.,291 I = 694
— — après action de l'émulsine	1 g.,713 I = 305

L'indice correspondant à l'action de l'invertine, bien qu'un peu élevé, se rapproche de celui du saccharose.

Quant à l'indice correspondant à l'action de l'émulsine, il ne diffère pas sensiblement de celui trouvé dans l'essai précédent (récolte du 1^{er} août 1932).

Différents modes d'obtention du syringoside ont été appliqués à la liqueur extractive de rameaux feuillus de Troène.

1. — Défécation de la liqueur extractive par l'extrait de Saturne, filtration, élimination dans le filtrat de l'excès de plomb par l'hydrogène sulfuré, distillation de la liqueur privée de plomb à consistance d'extrait mou. Tous les essais de reprise de ce dernier soit par l'ester acétique anhydre, soit par l'ester acétique aqueux ont abouti à des résultats négatifs ; il en a été de même en traitant l'extrait par l'alcool.

2. — Les traitements d'une *poudre déféquée plombique*, soit par l'ester acétique anhydre, soit par l'ester aqueux ou additionné d'alcool, n'ont donné lieu à aucune trace de cristallisation.

3. — De même la méthode utilisée par VINTILESCO pour isoler le syringoside des feuilles du *Ligustrum lucidum*, n'a pas conduit à l'obtention de syringoside.

4. — Finalement, on a employé une poudre déféquée à la magnésie, et ainsi que précédemment, il n'a pas été isolé de syringoside. Le traitement de la poudre déféquée à la magnésie par l'alcool, a permis d'obtenir très facilement de la mannite, 0 g.,60 de produit pur à partir de 300 cm³ de liqueur extractive, correspondant à 170 g. de rameaux feuillus, et cela en suivant un mode opératoire identique à celui indiqué pour le *Jasminum nudiflorum* (1).

(1) Voir page 123.

CONCLUSIONS. — Par cet essai, on voit qu'il n'a pas été possible d'obtenir du syringoside à partir des rameaux feuillus de Troène récoltés en octobre 1933, et cela en utilisant plusieurs modes d'extraction ; cette éventualité était à prévoir, l'indice de réduction enzymolytique trouvé lors de l'action de l'émulsine sur la liqueur extractive ne correspondant pas à celui du syringoside ; toutefois, les variations observées par l'action de ce ferment, amènent à penser que la liqueur extractive contient un ou plusieurs hétérosides à pouvoir rotatoire élevé, ainsi qu'il a été dit dans l'essai précédent.

C.— *Nouvelles feuilles de Troène (1).— Récolte du 4 août 1934.*

665 g. de nouvelles feuilles de Troène ont été récoltées le 4 août 1934 à l'hôpital Saint-Antoine (Paris). Il a été utilisé pour la stabilisation et les épuisements 6.000 cm³ d'alcool à 70°. La distillation des colatures a fourni 790 cm³ de liqueur aqueuse représentant 665 g. de feuilles de Troène.

Sur une portion de la liqueur extractive, on a effectué les essais biochimiques. Les résultats sont rapportés à 100 g. de feuilles fraîches.

Rotation initiale (l = 2)	+	47'
— après action de l'invertine	—	43'
— après action de l'émulsine	+	1°25'
Matières réductrices initiales, en glucose (pour 100 cm ³) ..		0 g.,646
— — après action de l'invertine		1 g.,597 I = 634
— — après action de l'émulsine		3 g.,060 I = 685

L'indice correspondant à l'action de l'invertine est rapproché de celui du saccharose.

Quant à l'action de l'émulsine, elle s'est traduite par un changement de rotation vers la droite de 2°8' correspondant à la formation de 1 g.,463 de substance réductrice exprimée en glucose, ce qui a conduit à un indice de réduction enzymolytique 685, s'éloignant notablement de celui du syringoside, fait que l'on a déjà tenté d'expliquer au cours des essais effectués sur l'écorce de Lilas, en formulant l'hypothèse que l'émulsine avait agi sur un mélange d'hétérosides et d'un polyholoside ; dans le cas présent seule l'extraction permettra de conclure si ce mélange contient du syringoside.

(1) Il s'agit d'une repousse après taille.

ESSAI D'OBTENTION DU SYRINGOSIDE A PARTIR D'UNE POUDRE DÉFÉQUÉE A LA MAGNÉSIE. — 100 cm³ de solution extractive, représentant sensiblement 84 g. $\left(\frac{665 \times 100}{790}\right)$ de feuilles de Troène, ont été triturés avec 10 g. de magnésie calcinée légère ; puis le mélange a été abandonné à la dessiccation à une douce température ; on a obtenu finalement 25 g. de poudre marron foncé.

Cette poudre a été traitée avec 250 cm³ d'ester acétique anhydre à l'ébullition, pendant 30 minutes. La liqueur filtrée à chaud était légèrement verdâtre et présentait une déviation polarimétrique $\alpha = -5'$ ($l = 0,5$). La liqueur a été concentrée jusqu'à obtention d'un trouble net, et transvasée bouillante dans un flacon. Un jour après, une faible quantité de poudre blanchâtre s'était déposée, surmontée par un liquide jaune d'or, lévogyre $\alpha = -18'$ ($l = 0,5$).

Une parcelle du produit déposé dans le flacon, traitée par l'acide sulfurique concentré, ne développait pas la teinte caractéristique violet bleu, obtenue dans les mêmes conditions avec le syringoside.

On a effectué des essais sur la liqueur estéro-acétique concentrée afin d'obtenir quelques indications sur la nature du produit lévogyre en solution dans le solvant.

La totalité de la liqueur a été distillée à fond, et le résidu obtenu a été repris par l'eau, de façon à avoir 50 cm³ de solution ; sur celle-ci, on a fait agir l'émulsine.

Par l'action du ferment, il y a eu un changement de rotation vers la droite de 32', quant à la quantité de substance réductrice formée, elle n'a pu être déterminée, les variations observées étant faibles.

Il faut donc admettre que la liqueur estéro-acétique contenait un hétéroside voisin ou identique à la jasmiflorine.

L'étude de la liqueur extractive utilisée dans cet essai a été poursuivie en utilisant la méthode de défécation ferrique ; on trouvera la description de ces recherches dans la 2^e Partie.

Ainsi qu'il a été procédé dans les paragraphes précédents, on a rassemblé dans un même tableau les résultats des essais biochimiques effectués par VINTILESCO, et les résultats des essais biochimiques effectués dans ce Travail, sur les feuilles de Troène.

VINTILESCO

	18 mai				4 juin	1 ^{er} août	4 août	7 octobre
	15 mars	Feuilles	Vieilles feuilles	Nouvelles feuilles	Jeunes rameaux feuillus	Feuilles	Jeunes feuilles	Rameaux feuillus
<i>Rotation (t = 2) :</i>								
Initiale.....	+ 24'	—	42'	+ 36'	— 1°34'	— 1°50'	+ 47'	— 1° 3'
Après invertine.....	— 46'	—	19'	— 22'	— 1°56' ₄	— 2°10'	— 43'	— 2° 5'
Après émulsion.....	+ 31'	—	7'	+ 1°	+ 4'	+ 18'	+ 1°25'	— 42'
<i>Matières réductrices :</i>								
Initiales.....	0 g., 264	0 g., 420	0 g., 857		0 g., 222	0 g., 760	0 g., 646	0 g., 574
Après invertine.....	0 g., 972	0 g., 498	1 g., 433		0 g., 512	1 g., 080	1 g., 597	1 g., 291
Après émulsion.....	1 g., 716	0 g., 313	2 g., 208		0 g., 960	1 g., 820	3 g., 060	1 g., 713
<i>Par l'invertine :</i>								
Changement de rotation.....	1°10'	7'	58'		22'	20'	1°30'	1°2'
Sucre réducteur formé.....	0 g., 708	0 g., 078	0 g., 576		0 g., 290	0 g., 320	0 g., 951	0 g., 717
Indice.....	607	672	596		792	960	634	694
<i>Par l'émulsion :</i>								
Changement de rotation.....	1°17'	12'	1°22'		2°	2°28'	2°8'	1°23'
Sucre réducteur formé.....	0 g., 744	0 g., 415	0 g., 775		0 g., 448	0 g., 740	1 g., 463	0 g., 422
Indice.....	579	575	567		224	300	685	305
Syringoside.....	1 g., 541	0 g., 236	1 g., 609		?	?	?	?

Dans ce tableau ont été indiqués les indices de réduction enzymolytique déduits des valeurs numériques fournies par les études biochimiques ; de plus, lorsque l' « indice émulsine » était voisin de celui du syringoside, on a calculé la quantité de syringoside contenue, en utilisant le changement de rotation vers la droite.

Tous les résultats sont rapportés à 100 g. de matières végétales fraîches.

De l'examen de ce tableau, il ressort que les feuilles de Troène vulgaire, contiennent de juin à octobre, des hétérosides différents du syringoside ou un mélange hétérosidique dont le syringoside serait, en faible proportion, un des éléments constitutifs ; toutefois, il n'a pas été possible, au cours des essais décrits dans ce Travail, d'extraire cet hétéroside, et de le déceler, par les réactions colorées caractéristiques du syringoside (action de l'acide sulfurique concentré).

Les essais concernant les jeunes rameaux feuillus de Troène, récoltés en juin, dont les résultats de l'étude biochimique sont indiqués dans ce tableau, n'ont pas été décrits dans ce Travail ; qu'il suffise de dire que tous les essais entrepris, en vue de l'obtention du syringoside à partir de ces jeunes rameaux feuillus, et en variant les modes d'extraction, ont abouti à des résultats négatifs. La mention de l'étude biochimique a été faite dans le but d'obtenir une certaine continuité dans les résultats réunis dans ce tableau.

Il se peut que si on avait utilisé les feuilles de Troène récoltées à d'autres époques, mars ou mai (si on s'en rapporte aux indices résultant des essais de VINTILESCO), on eût extrait du syringoside, mais il ne semble pas que d'après nos essais, même lorsqu'on trouve des indices satisfaisant à l'hypothèse de syringoside on puisse, sans aller plus loin, répondre par l'affirmative ; d'ailleurs, VINTILESCO (1) n'indique pas avoir obtenu du syringoside à partir des feuilles de Troène commun, *Ligustrum vulgare*, les mêmes observations s'appliquent aux feuilles de Lilas, on a vu en ce qui concerne ces dernières, qu'un essai effectué sur des feuilles récoltées en mai 1934 (2), pour lesquelles un « indice émulsine » 530 avait été trouvé, donc très voisin de celui du syringoside, n'avait pas conduit à l'obtention de syringoside, bien que la teneur en

(1) *Loc. cit.*, page 111.

(2) Voir page 128.

ce dernier, déduite du changement de rotation à droite soit de 1 g.,962 pour 100 g. de feuilles fraîches.

On a exposé au début de ce paragraphe la méthode qu'avait employée VINTILESCO pour extraire le syringoside des feuilles du *Ligustrum lucidum*. A titre documentaire, on a rassemblé, dans un tableau les résultats des essais biochimiques pratiqués par cet auteur sur les feuilles de ce Troène.

Les résultats sont rapportés à 100 g. de feuilles fraîches.

	29 janvier		23 mai	
	Feuilles		Vieilles feuilles	Jeunes feuilles
<i>Rotation</i> ($l = 2$) :	—		—	—
Initiale	—	14'	— 1°17'	— 1°7'
Après l'invertine	—	2°38'	— 2°24'	— 1°43'
Après l'émulsine.....	+	24'	— 48'	+ 24'
<i>Matières réductrices :</i>				
Initiales	0 g.,	148	0 g.,	286
Après l'invertine.....	1 g.,	648	0 g.,	870
Après l'émulsine.....	3 g.,	407	1 g.,	889
<i>Par l'invertine :</i>				
Changement de rotation		2°24'	1°7'	36'
Sucre réducteur formé	1 g.,	500	0 g.,	584
Indice.....		625		523
<i>Par l'émulsine :</i>				
Changement de rotation.....		3°2'	1°36'	2°7'
Sucre réducteur formé.....	1 g.,	759	1 g.,	019
Indice.....		579		636
Syringoside.....	3 g.,	572	1 g.,	885
			2 g.,	493

VINTILESCO partant de 500 g. de feuilles de *Ligustrum lucidum* récoltées en février avait obtenu 0 g.,50 de syringoside pur.

E. — Ecorce de Troène. — Récolte du 8 juin 1934.

606 g. d'écorce de Troène, provenant de grosses branches, ont été récoltés le 8 juin 1934, à l'hôpital Saint-Antoine (Paris). La stabilisation et les épuisements ont été effectués avec 6.500 cm³ d'alcool à 83°. Les colatures ont fourni par distillation une liqueur aqueuse, marron rouge foncé, qui a été amenée à un volume de 606 cm³, représentant 606 g. d'écorce de Troène. Une portion de liqueur extractive étendue d'eau et ad-

ditionnée d'acide sulfurique concentré a donné une coloration violet pourpre intense.

Des essais ont montré que 2 cm³ de solution extractive étaient complètement déféqués par 0 cm³,8 d'extrait de Saturne. La liqueur déféquée, additionnée d'acide sulfurique concentré, donnait une belle coloration violet pourpre.

Sur une partie de la liqueur extractive, on a effectué des essais biochimiques. Les résultats sont rapportés à 100 g. d'écorce fraîche.

Rotation initiale (l = 2)	+ 1°6'
après action de l'invertine	— 2°8'
après action de l'émulsine	— 20'
Matières réductrices initiales, en glucose (pour 100 cm ³) ..	1 g.
— — après action de l'invertine	3 g.,152 I = 665
— — après action de l'émulsine	4 g.,310 I = 643

Il s'est produit par l'action de l'invertine, un changement de rotation vers la gauche de 3°14' correspondant à la formation de 2 g.,152 de matières réductrices, d'où on déduit un indice 665 permettant, bien qu'un peu élevé, de conclure à la présence de saccharose dans une proportion assez forte.

L'émulsine a provoqué un changement de rotation vers la droite de 1°48' avec formation de 1 g.,158 de substance réductrice exprimée en glucose, ce qui conduit à un indice 643, qui n'est pas très éloigné de celui du syringoside. En présence de ce résultat et par le fait que la liqueur extractive déféquée, additionnée d'acide sulfurique concentré, donnait une coloration violet pourpre, on pouvait conclure à la présence de syringoside dans la liqueur étudiée; la teneur en ce principe devant être, déduite du changement de rotation vers la droite, de 2 g.,120 (1, 178 × 1,8) pour 100 cm³.

OBTENTION D'UNE POUDRE DÉFÉQUÉE PLOMBIQUE. — On a opéré sur 100 cm³ de solution extractive représentant 100 g. d'écorce.

On a mélangé dans l'ordre suivant :

Solution extractive	100 cm ³
Extrait de Saturne $\left(\frac{100 \times 0,8}{2} \right) = 40$	40 cm ³
Sulfate de sodium effleuri	100 g.
Carbonate de calcium	25 g.

Après dessiccation à l'air, on a obtenu 160 g. de poudre jaune. Cette poudre traitée, soit par l'ester acétique anhydre,

soit par l'acétone aqueuse, n'a pas conduit à l'obtention de syringoside.

ESSAI D'EXTRACTION DU SYRINGOSIDE PAR L'EMPLOI D'UNE POUDRE DÉFÉQUÉE A LA MAGNÉSIE. — On a utilisé 100 cm³ de liqueur extractive correspondant à 100 g. d'écorce, que l'on a triturés avec 30 g. de magnésie calcinée légère. Après dessiccation du mélange par exposition à l'air, on a obtenu 61 g. de poudre jaune clair. On a repris celle-ci quatre fois avec 500 cm³ d'ester acétique anhydre à l'ébullition, pendant 30 minutes ; chaque liqueur filtrée bouillante, était jaunâtre et faiblement lévogyre. Les liquides concentrés séparément jusqu'à trouble net, ont donné par refroidissement, une faible quantité de produit blanc, amorphe.

Les quatre liqueurs concentrées, ont été réunies dans un ballon et distillées à fond ; on a ajouté au résidu la solution obtenue en lavant avec de l'alcool les flacons ayant contenu les liqueurs concentrées, afin de dissoudre les produits amorphes déposés. Après une nouvelle distillation à fond, on a dissous le résidu dans l'eau, de façon à obtenir 50 cm³ de solution ; une portion de celle-ci, additionnée d'acide sulfurique, donnait une coloration violet pourpre.

Sur la liqueur aqueuse ainsi préparée, on a fait agir l'émulsine. Les résultats sont rapportés à 100 cm³.

Au départ :

Déviation (l = 2)	— 1°10'
Sucre réducteur	0 g.,166

Après action de l'émulsine (14 jours) :

Déviation (l = 2)	+ 48'
Sucre réducteur	1 g.,290

Il y a donc eu un changement de rotation vers la droite de 1°58' correspondant à la formation de 1 g.,124 de substance réductrice, ce qui donne un indice 571, identique à celui du syringoside, la solution étudiée en contenait alors 1 g.,158 $\left(\frac{1,178 \times 1,966}{2} \right)$; on a donc extrait de la poudre déféquée 54 p. 100 $\left(\frac{1,158}{2,120} \times 100 \right)$ de la quantité de syringoside devant être contenue.

La discordance observée entre les essais biochimiques, faisant prévoir la présence dans la liqueur extractive d'une

quantité importante de syringoside, et les résultats négatifs obtenus en ce qui concerne les essais d'extraction de cet hétéroside, montrent que la liqueur soumise à l'examen contenait : soit un mélange d'hétérosides dont le syringoside faisait partie, et donnant un « indice émulsine » global coïncidant avec celui du syringoside, soit exclusivement du syringoside et des matières de nature non hétérosidique empêchant la cristallisation du syringoside en augmentant sa solubilité dans les solvants.

A titre documentaire, on a rassemblé dans un tableau les essais biochimiques effectués par VINTILESCO et par nous-même sur l'écorce du *Ligustrum vulgare* ; on a indiqué, de plus, les indices de réduction enzymolytique, calculés d'après les résultats numériques de ces essais. La teneur en syringoside a été déduite d'après le changement de rotation vers la droite.

Les résultats sont rapportés à 100 g. d'écorce fraîche.

	VINTILESCO	
	15 mars Ecorce	8 juin 1934 Ecorce
<i>Rotation (l = 2) :</i>		
Initiale	+ 31'	+ 1°6'
Après action de l'invertine	— 5'	— 2°8'
Après action de l'émulsine	+ 46'	— 20'
<i>Matières réductrices :</i>		
Initiales	0 g.,240	1 g.
Après action de l'invertine	0 g.,624	3 g.,152
Après action de l'émulsine	1 g.,092	4 g.,310
<i>Par l'invertine :</i>		
Changement de rotation	36'	3°14'
Sucre réducteur formé	0 g.,384	2 g.,152
Indice	640	665
<i>Par l'émulsine :</i>		
Changement de rotation	51'	1°48'
Sucre réducteur formé	0 g.,468	1 g.,158
Indice	550	643
Syringoside	1 g.,001	2 g.,120

CONCLUSIONS. — Dans cet essai effectué sur l'écorce de Troène vulgaire, récoltée le 8 juin 1934, il n'a pas été possible d'obtenir de syringoside, soit en utilisant une poudre déféquée plombique, soit en employant une poudre déféquée à la magnésie, et cela, bien que les essais biochimiques aient fait pré-

voir une teneur de plus de 2 g. en cet hétéroside dans 100 g. d'écorce.

VINTILESCO, bien qu'ayant effectué des essais biochimiques sur l'écorce du *Ligustrum vulgare*, n'indique pas en avoir extrait du syringoside.

Les quelques lignes suivantes : «... Ce n'est précisément « qu'en combinant la méthode biochimique à l'émulsine avec « les procédés ordinaires d'extraction des glucosides, qu'il « m'a été possible de soupçonner et de caractériser définitivement la syringine dans le *Jasminum nudiflorum*... », empruntées à la conclusion donnée par VINTILESCO aux recherches qu'il avait effectuées sur le *Jasminum nudiflorum*, constitueront la remarque finale de ce Chapitre traitant de quelques Oléacées.

CHAPITRE XI.

Essais sur les racines de Benoîte, *Geum urbanum* L.

Les radicelles de Benoîte, froissées entre les doigts, dégagent au bout de quelques instants une odeur très nette d'eugénol. En 1905, Em. BOURQUELOT et H. HÉRISSEY (1) montrent que l'eugénol dont la présence avait été d'ailleurs antérieurement signalée dans l'essence de Benoîte provient, en réalité, du dédoublement d'un principe hétérosidique par l'action d'un ferment spécifique, la *géase* ; mais ces auteurs n'obtiennent pas l'hétéroside à l'état cristallisé.

En 1925, J. CHEYMOL (2) reprit l'étude de la Benoîte et isola en collaboration avec H. HÉRISSEY (3) le *géoside* (géïne) cristallisé. Le mode d'extraction indiqué par ces auteurs est le suivant : les parties souterraines fraîches de Benoîte sont stabilisées et épuisées par l'eau bouillante. La liqueur aqueuse obtenue est concentrée sous pression réduite ; le liquide concentré est ensuite additionné d'un égal volume d'alcool à 90°, ce qui amène la formation d'un volumineux précipité que l'on sépare de la liqueur après 24 heures. La liqueur hydroalcoolique est alors distillée en présence de carbonate de calcium en consistance d'extrait ferme. L'extrait est épuisé à plusieurs reprises à l'ébullition à reflux, par de l'acétone contenant 20 cm³ d'eau pour 1.000 cm³ d'acétone. A chaque reprise l'extrait est ramolli par la quantité d'eau prescrite et l'acétone est ensuite ajoutée. (En partant de 2.000 g. de plante initiale, les auteurs ont effectué huit épuisements, pratiqués chacun avec 2.040 cm³ d'acétone hydratée). Les liqueurs

(1) Em. BOURQUELOT et H. HÉRISSEY. — Sur l'origine et la composition de l'essence de Benoîte, glucoside et enzyme nouveaux ; *Journ. Pharm. et Chim.*, 1905, (6), **21**, 481.

(2) J. CHEYMOL. — Sur la composition chimique de la racine de *Geum urbanum* L. ; *Th. Doct. Univ.*, (Pharmacie), Paris, 1927.

(3) H. HÉRISSEY et J. CHEYMOL. — Extraction et propriétés de la géïne, glucoside générateur d'eugénol, contenu dans le *Geum urbanum* L. ; *Bull. Soc. Chim. biol.*, 1925, **7**, 499.

acétoniques sont ensuite concentrées au vingtième de leur volume et abandonnées au repos pendant 48 heures. Après ce temps, elles sont filtrées et distillées à fond sous pression réduite. L'extrait résiduel est alors repris à l'ébullition à reflux, soit par l'ester acétique anhydre, soit par l'ester acétique légèrement hydraté, suivant la consistance de l'extrait. Les liqueurs estéro acétiques décantées, après refroidissement et complet éclaircissement, sont amorcées, et en peu de jours, la cristallisation se produit. Les auteurs ont pratiqué 15 extractions successives par l'ester acétique, avec 500 cm³ chaque fois, en partant de 3.000 g. de plante : ils ont obtenu ainsi un rendement en produit brut d'environ un gramme pour 1.000 g. de racines fraîches.

Les auteurs purifient le géoside brut en le faisant recristalliser cinq fois dans l'ester acétique hydraté et une fois dans l'alcool à 95°.

PROPRIÉTÉS DU GÉOSIDE. — Le géoside cristallise avec une molécule d'eau, et fond au bloc de Maquenne à + 146-147°.

Le pouvoir rotatoire spécifique du géoside est $[\alpha]_D = -53^{\circ},8$.

Le géoside est assez peu soluble dans l'eau et dans l'alcool à froid. Il est très peu soluble dans l'ester acétique.

Le géoside en solution aqueuse ne donne ni coloration, ni précipitation avec le perchlorure de fer dilué.

M. HÉRISSEY et J. CHEYMOL (1) montrèrent que le géoside est hydrolysé par les acides minéraux étendus et bouillants, en donnant de l'eugénol, du glucose et de l'arabinose, et que l'émulsine (2) conduit au même résultat en la faisant agir sur une solution aqueuse de géoside cristallisé, et que la poudre fermentaire de Benoîte agit aussi bien sur une solution extractive de Benoîte que sur une solution aqueuse de géoside, et que dans ce cas, on obtient de l'eugénol et du vicianose.

*
**

Les essais exposés dans le présent chapitre ont porté sur 2.065 g. de racines et rhizomes de Benoîte, récoltés à Savilly (Côte-d'Or), le 23 avril 1935. La stabilisation et les épui-

(1) H. HÉRISSEY et J. CHEYMOL. — Sur les sucres fournis par la géine (géoside) ; obtention de vicianose par hydrolyse fermentaire de ce glucoside ; *Bull. Soc. Chim. biol.*, 1926, **8**, 50.

(2) Ferment sans action sur le géoside contenu dans une liqueur extractive de racines de Benoîte.

ments du matériel végétal ont été effectués avec 10.000 cm³ d'alcool à 82°.

Les liqueurs hydroalcooliques ont fourni par distillation, 513 cm³ de liqueur aqueuse marron rouge, dont un cm³ était déféqué complètement par addition de 0 cm³,6 de sous-acétate de plomb liquide.

OBTENTION D'UNE POUDRE DÉFÉQUÉE. — On a opéré sur 510 cm³ de liqueur extractive correspondant à 2.052 grammes $\left(\frac{2.065 \times 510}{513}\right)$ de racines fraîches de Benoîte.

On a mélangé dans l'ordre suivant :

Solution extractive	510 cm ³
Extrait de Saturne $510 \times 0,6 = 306$	306 cm ³
Sulfate de sodium effleuré $\frac{510 + 306}{2} = 408$	408 g.
Carbonate de calcium	100 g.

On a obtenu, après dessiccation à l'air et pulvérisation, 748 g. de poudre de couleur chocolat représentant 2.052 g., c'est-à-dire 2,7 fois $\left(\frac{2.052}{748}\right)$ son poids de racines fraîches. La poudre a été conservée en sac de papier.

Traitement de la poudre déféquée.

Le traitement de la poudre déféquée a été effectué environ deux années après sa préparation.

ESSAI I. — Un premier essai a porté sur la moitié de la poudre déféquée, soit 374 g. $\left(\frac{748}{2}\right)$, représentant 1.026 g. de racines. Un premier épuisement des 374 g. de poudre a été opéré avec 1.000 cm³ d'ester acétique anhydre, à l'ébullition, pendant 30 minutes. La liqueur filtrée bouillante était jaune verdâtre et se troublait par le refroidissement ; elle a été concentrée jusqu'à début de trouble, puis passée bouillante sur du coton afin d'éliminer un produit floconneux. Un jour après, une faible quantité de produit blanc, amorphe, s'était déposée ; ce dernier a été recueilli et on a obtenu ainsi 0 g.,20 de corps blanc jaunâtre, dont une parcelle mise à bouillir avec de l'acide sulfurique dilué dégageait une odeur nette d'eugénol. La totalité du produit amorphe a été reprise par 5 cm³ d'alcool à 92°, à chaud, en présence de noir animal ; la solution

alcoolique filtrée bouillante, n'a donné lieu à aucune cristallisation, même après plusieurs jours.

Un deuxième épuisement de la poudre déféquée effectué avec 1.000 cm³ d'ester acétique anhydre, en opérant comme précédemment a conduit à l'obtention d'une faible quantité de produit amorphe, qui, traité par l'acide sulfurique dilué à l'ébullition, n'a dégagé aucune odeur caractéristique.

En présence des résultats peu satisfaisants obtenus en opérant les épuisements de la poudre déféquée avec l'ester acétique anhydre, on a effectué une troisième reprise de la poudre déféquée, en employant cette fois, 1.000 cm³ de mélange, contenant, pour 100 cm³ : ester acétique, 80 cm³ ; alcool à 83°, 20 cm³. Après une ébullition de 30 minutes, on a filtré à chaud ; la liqueur, jaune verdâtre, a été concentrée jusqu'à début de trouble, puis filtrée bouillante ; après 24 heures, un vernis de couleur marron s'était déposé. Ce dernier dissous dans un peu d'eau, donnait les réactions des sels de plomb et des acétates.

ESSAI II. — On a opéré sur la deuxième moitié de poudre déféquée ; elle a été traitée à l'ébullition par 1.000 cm³ de mélange alcool ester acétique. La liqueur filtrée bouillante, jaune verdâtre, a été concentrée à trouble net, puis abandonnée au refroidissement dans le ballon où a eu lieu la distillation. Un jour après, un vernis de couleur marron s'était déposé ; la liqueur, décantée dans un flacon, n'a donné aucune trace de cristallisation. Le liquide a été versé dans le ballon contenant le vernis, puis on l'a distillé à fond en présence de carbonate de calcium. Le résidu obtenu a été repris par l'eau distillée, on a filtré et recueilli 39 cm³ de liqueur jaunâtre, qui donnait les réactions des sels de plomb et des acétates. Le liquide aqueux a été distillé à fond en présence de carbonate de calcium, sous pression réduite. L'extrait ainsi obtenu a été repris à l'ébullition par 40 cm³ de mélange contenant pour 100 cm³, ester acétique saturé d'eau, 95 cm³ ; alcool à 92°, 5 cm³ ; la liqueur filtrée bouillante, à peine teintée, n'a donné lieu à aucune trace de cristallisation après refroidissement et amorçage.

Extraction du saccharose.

La poudre déféquée (374 g.) traitée dans le premier essai en vue de l'obtention du géoside a été mise à macérer avec

1.000 cm³ d'eau commune pendant 24 heures. Par filtration on a obtenu une solution de couleur jaune, qu'on a laissé reposer trois jours, puis filtrée à nouveau. La liqueur recueillie a été alors distillée, l'opération a été arrêtée lorsqu'il ne restait plus dans le ballon qu'une faible quantité de liquide sirupeux surnageant à du sulfate de sodium ; le tout a été additionné de 500 cm³ d'alcool à 95° ; après 24 heures de contact, on a filtré et obtenu 570 cm³ de liqueur jaune que l'on a distillés en présence de carbonate de calcium jusqu'à obtention d'un liquide résiduel aqueux. On a filtré et recueilli 83 cm³ de liquide jaune, dont 2 cm³ dilués au tiers avec de l'eau donnaient une déviation polarimétrique $\alpha = + 40'$ ($l = 0,5$).

La liqueur diluée donnait un louche par addition d'une solution d'acétate de baryum en milieu azotique (sulfates), et un très faible louche avec l'acide oxalique (plomb).

La totalité de la liqueur primitive a été additionnée de solution d'acétate de baryum en léger excès (1). Après filtration, afin d'éliminer le sulfate de baryum, le filtrat a été trituré avec 50 g. de baryte hydratée. On a filtré et obtenu après lavage, 125 cm³ de liqueur jaune que l'on a additionnés de 3 volumes d'alcool à 95°. Un volumineux précipité s'est formé, que l'on a recueilli après 24 heures de repos et lavé avec 50 cm³ d'alcool au même titre que celui du mélange précipitant. Le complexe barytique obtenu a été mis en suspension dans 100 cm³ d'eau et décomposé par le gaz carbonique employé en léger excès. On a filtré, porté à l'ébullition, filtré à nouveau et obtenu ainsi 140 cm³ de liqueur donnant une déviation polarimétrique $\alpha = + 46'$ ($l = 0,5$). La solution ne réduisait pas la liqueur de Fehling, précipitait par l'acide sulfurique, et donnait la réaction des acétates.

La liqueur, dextrogyre, a été concentrée à 30 cm³ environ, puis additionnée de solution aqueuse de sulfate de nickel à 10 g. p. 100 cm³ jusqu'à séparation nette du sulfate de baryum. Après centrifugation, on a obtenu 50 cm³ de liqueur vert clair que l'on a additionnés de 4 volumes d'alcool à 95°, des flocons se sont déposés. Un jour après, on a filtré et la liqueur alcoolique a été distillée ; à la température de l'ébullition, un trouble s'étant formé, on a filtré et poursuivi la distillation jusqu'à obtention d'un extrait ferme qui a été repris par 20 cm³ d'alcool méthylique à l'ébullition, après vingt minutes, la solution

(1) A ce sujet, voir page 88.

étant complète, on a filtré dans un tube à essai ; la liqueur filtrée, verte, a été amorcée avec du saccharose ; le lendemain, un produit blanc s'était déposé, on l'a recueilli, lavé avec 10 cm³ d'alcool méthylique et 15 cm³ d'éther, et obtenu ainsi un corps blanc jaunâtre pesant 2 g. après exposition à l'air. Le produit brut a été repris par 20 cm³ d'alcool méthylique à l'ébullition, puis sans interrompre l'ébullition, on a ajouté de l'eau goutte à goutte. A la vingt-septième la solution étant complète, on a ajouté 0 g.,10 de noir animal et maintenu l'ébullition encore quelques minutes. On a filtré à chaud la liqueur incolore, qui amorcée avec du saccharose, a donné, après un jour, une belle cristallisation. Ce produit a été recueilli après quatre jours. On a obtenu ainsi, après lavage, avec 5 cm³ d'alcool méthylique et 15 cm³ d'éther, un corps parfaitement blanc et bien cristallisé, pesant 1 g.,315 après exposition à l'air, dont le pouvoir rotatoire déterminé en solution aqueuse a été trouvé

$$[\alpha]_D = + 66^{\circ} \text{ (} p = 0 \text{ g.,169 ; } V = 10 \text{ cm}^3 \text{ ; } l = 2 \text{ ; } \alpha = + 2^{\circ}14' \text{)}.$$

CONCLUSIONS. — Au cours des essais concernant les racines de Benoîte, il n'a pas été possible d'obtenir de géoside en utilisant une poudre déféquée plombique.

Par contre, en partant de la poudre déféquée déjà traitée en vue de l'obtention du géoside, on a obtenu 1 g.,315 de saccharose pur en appliquant la technique mise au point à cet effet dans ce Travail. Le sucre de canne n'avait pas encore été isolé, à notre connaissance, des racines de *Geum urbanum*.

CHAPITRE XII.

Essais sur la Reine des Prés, *Spiræa Ulmaria* L.

La composition chimique de la Reine des Prés a fait l'objet de nombreux travaux, dont on trouve la bibliographie complète dans un travail de G. BENOIST (1), sur le *Spiræa Ulmaria*. Toutes ces recherches peuvent se résumer de la façon suivante :

Les racines et la plante feuillue de l'Ulmaire contiennent un hétéroside générateur de salicylate de méthyle, le *monotropitoside*, dont l'isolement à partir des racines de Reine des Prés, et de deux autres espèces de Spirées, *S. Filipendula* et *S. gigantea* var. *rosea*, a été réalisé par BRIDEL en 1924 (2). Pour BEIJERINCK (3), il existerait dans les racines et la plante feuillue de *S. Ulmaria* et *S. Kamtschatica* Pall., un second hétéroside, auquel cet auteur a donné le nom de *spiréine* ; BEIJERINCK ne l'a pas obtenu cristallisé et indique simplement que cet hétéroside se dédoublerait en donnant de l'aldéhyde salicylique et du glucose, et serait isomère de l'hélicine, en outre, cet auteur a signalé que la spiréine ne serait pas dédoublée par l'émulsine.

BRIDEL (4), dans ses recherches, mentionne n'avoir pas fait d'essais pour confirmer ou infirmer la présence de la spiréine dans les racines fraîches de l'Ulmaire, et si cet hétéroside existe, celui-ci n'a amené aucun trouble dans le procédé d'extraction employé par cet auteur, pour obtenir le monotropitoside.

(1) G. BENOIST. — Contribution à l'étude de la Reine des Prés ; *Th. Doct. Univ. (Pharmacie)*, Nancy, 1935.

(2) M. BRIDEL. — Sur la présence de la monotropitine dans les racines fraîches de trois espèces de Spirées : *Spiræa Ulmaria* L. ; *S. Filipendula* L. ; *S. gigantea*, var. *rosea* ; *Bull. Soc. Chim. biol.*, 1924, **6**, 679.

(3) M. W. BEIJERINCK. — Ueber Glukoside und Enzyme in den Wurzeln einiger Spiræaarten ; *Centralbl. für Bakter., Parasitenkunde und Infektions Krankheiten*, 1899, (2), **5**, 425.

(4) *Loc. cit.*, page 162.

En ce qui concerne les fleurs de Reine des Prés, SCHNEEGANS et GEROCK (1), auteurs ayant effectué les derniers travaux en date, indiquent que l'essence fournie par ces organes végétaux contient du salicylate de méthyle, de l'aldéhyde salicylique avec des traces d'héliotropine (pipéronal) et de vanilline ; de plus, ils signalent que l'aldéhyde salicylique et le salicylate de méthyle n'existent pas préformés dans la plante, mais proviennent du dédoublement de substances particulières par des ferments.

Signalons que C. CHARAUX (2), mentionne, dans un travail sur la *rutine*, avoir isolé des fleurs de *Spiræa Ulmaria*, un hétéroside jaune, cristallisé, dédoublable par la rhamnodiastase, dont il n'a pas encore publié l'étude (3).

En résumé, on voit que jusqu'à maintenant, le monotropitoside n'a été isolé que des racines fraîches de trois espèces de Spirées ; en ce qui concerne les autres parties de la plante, l'extraction n'a pas encore été réalisée. Quant à l'hétéroside générateur d'aldéhyde salicylique, celui-ci n'a pas encore été isolé.

Pour extraire le monotropitoside des racines fraîches des trois espèces de Spirées citées précédemment, BRIDEL a utilisé le mode opératoire suivant : Les racines fraîches ont été stabilisées et épuisées par l'alcool. Puis les colatures ont été distillées de façon à obtenir 100 cm³ de liquide pour 1.000 g. de racines. La liqueur a été précipitée par addition de 4 volumes d'alcool à 95°. Après décantation, la solution claire a été évaporée à sec sous pression réduite, et l'extract obtenu a été traité à l'ébullition par l'ester acétique hydraté, puis par un mélange d'ester acétique hydraté, 95 cm³, et d'alcool à 95°, 5 cm³.

Les solutions estéro-acétiques ont été évaporées à sec, et le résidu a été repris par l'eau distillée. La solution a été déféquée par l'extract de Saturne. Après séparation du précipité, très abondant, par filtration et essorage, la liqueur a été privée du plomb en excès par l'hydrogène sulfuré ; la liqueur, filtrée, a été évaporée à sec sous pression réduite, sans dépasser 50°.

(1) A. SCHNEEGANS et J. E. GEROCK. — Ueber *Spiræa Ulmaria* L. : *Journ. der Pharm. für Elsass Lothr.*, 1892, **19**, 3 à 8 et 55 à 60.

(2) C. CHARAUX. — Sur le dédoublement biochimique de la Rutine. — Rutinose, nouveau biose, provenant de ce dédoublement ; *Bull. Soc. Chim. biol.*, 1924, **6**, 631.

(3) Il faut remarquer que les fleurs épanouies de l'Ulmair, froissées entre les doigts, ne dégagent pas une odeur semblable à celle des boutons floraux.

L'extract résiduel, peu abondant, a été repris à l'ébullition, par de petites quantités d'ester acétique anhydre. Après amorçage, le monotropitoside a cristallisé dans toutes les solutions.

BRIDEL a obtenu de la sorte, un rendement au kilogramme de :

- 0 g.,058 pour l'Ulmaire ;
- 0 g.,180 pour le *Spiræa gigantea* var. *rosea* ;
- 0 g.,297 pour le Filipendule.

PROPRIÉTÉS DU MONOTROPITOSIDE. — Traité, en poudre, par l'acide sulfurique concentré, il dégage l'odeur de salicylate de méthyle.

Le monotropitoside hydrolysé par l'acide sulfurique se dédouble en donnant : du salicylate de méthyle, du glucose et du xylose. L'indice de réduction enzymolytique est dans ce cas : 425.

Le monotropitoside hydrolysé par la rhamnodiastase donne un indice de réduction enzymolytique 345.

Le monotropitoside cristallisé hydraté perd à $+ 105^{\circ}$, 3,85 p. 100 d'eau.

Il fond au bloc de Maquenne à $+ 179^{\circ}5$.

Son pouvoir rotatoire, déterminé en solution aqueuse est : $[\alpha]_D = - 57^{\circ},91$ pour le produit hydraté ; ce qui représente, pour le produit anhydre : $[\alpha]_D = - 60^{\circ}21$.

Après ce court historique sur la composition chimique de la Reine des Prés, je vais exposer les recherches que j'ai effectuées sur les racines et les inflorescences de l'Ulmaire, en leur appliquant la méthode plombique étudiée dans ce Travail.

PARAGRAPHE I.

A. — RACINES ET RHIZOMES DE REINE DES PRÉS. — RÉCOLTE DU 22 MARS 1935.

Racines et rhizomes ont été récoltés à Meudon, le 22 mars 1935, de petites feuilles commençaient à paraître ; celles-ci ont été coupées au ras des rhizomes, une odeur nette de salicylate de méthyle s'est dégagée au cours de cette opération. Finalement, après nettoyage, on a obtenu 1.373 g. de rhizomes et racines, dont la stabilisation et les épuisements ont été effectués avec 7.000 cm³ d'alcool à 83° ; par distillation, les colatures ont fourni 690 cm³ de liqueur aqueuse brun rouge.

Des essais ont montré qu'un centimètre cube de solution extractive était complètement déféqué par 0 cm³,4 de sous-acétate de plomb liquide.

OBTENTION D'UNE POUDRE DÉFÉQUÉE. — On a opéré sur 687 cm³ de liqueur extractive représentant 1.367 grammes $\left(\frac{1.373 \times 687}{690} \right)$, dont la défécation nécessitait l'emploi de 274 cm³,8 (687 $\times$ 0,4) d'extrait de Saturne.

Les 687 cm³ de solution extractive ont été concentrés sous pression réduite, en présence de carbonate de calcium, jusqu'à obtention d'un sirop fluide, que l'on a transvasé dans un mortier, le ballon a été lavé avec 30 cm³ d'eau. Après refroidissement, on a ajouté la quantité calculée d'extrait de Saturne ; puis on a incorporé au mélange 225 g. de sulfate de sodium effleuri et 45 g. de carbonate de calcium. Après dessiccation du mélange par exposition à l'air, on a obtenu finalement 437 g. de poudre couleur fauve clair, correspondant à 1.367 g., c'est-à-dire à 3,12 fois $\left(\frac{1.367}{437} \right)$ son poids de racines et de rhizomes de Reine des Prés.

TRAITEMENT DE LA POUDRE DÉFÉQUÉE. — Un premier traitement de la poudre déféquée a été effectué avec 2.000 cm³ d'ester acétique anhydre, à l'ébullition, pendant 20 minutes. Après un repos de douze heures, la liqueur estéro-acétique a été filtrée. Le liquide, à peine jaunâtre, ne donnant aucune déviation polarimétrique, a été concentré jusqu'à obtention d'un trouble léger, puis transvasé bouillant dans un flacon. Un jour après, une faible quantité de produit jaunâtre s'était déposée ; on a amorcé avec du monotropitoside : quelques jours après, l'amorce avait blanchi légèrement.

Une deuxième reprise a été pratiquée avec 1.500 cm³ d'ester acétique ; la liqueur filtrée froide, traitée comme précédemment, a conduit au même résultat.

Les liqueurs ont été réunies et concentrées à nouveau à 50 cm³ environ, puis transvasées bouillantes dans un flacon ; par le refroidissement, des flocons se sont déposés ; vingt-quatre heures après, aucune trace de cristallisation n'ayant eu lieu, on a ajouté à la liqueur de l'eau goutte à goutte, en agitant énergiquement à chaque addition : à la sixième goutte un produit poisseux s'étant déposé, on a transvasé la liqueur, légèrement trouble, dans un récipient propre ; puis on a

amorcé en frottant, en un endroit, la paroi du flacon avec un agitateur ; après quelques minutes, l'amorce a blanchi, et vingt-quatre heures après, des grains cristallins s'étaient déposés sur la paroi du flacon.

On a effectué encore trois traitements de la poudre déféquée, avec 1.000 cm³ d'ester acétique anhydre, chaque fois. Chaque reprise traitée comme précédemment a donné une faible quantité de produit cristallisé.

Tous les produits recueillis, et lavés avec de l'éther, pesaient en totalité, après exposition à l'air, 0 g.,30 et se présentaient sous l'aspect d'une poudre blanc jaunâtre.

PURIFICATION DU PRODUIT BRUT. — Le produit brut (0 g.,30) a été traité à l'ébullition par 20 cm³ d'ester acétique additionnés de 10 gouttes d'alcool à 92° et de 3 gouttes d'eau. Après 10 minutes d'ébullition, un produit marron étant resté insolubilisé, on a filtré, la cristallisation a débuté immédiatement.

Une deuxième reprise du produit non solubilisé a été effectuée comme précédemment : on a obtenu encore un produit cristallisé.

Les produits recueillis après quelques jours, lavés avec de l'éther et séchés, pesaient en totalité, 0 g.,125. Le corps ainsi isolé, se présentait sous l'aspect d'un produit parfaitement blanc et bien cristallisé ; une parcelle traitée par l'acide sulfurique concentré, dégageait une odeur nette de salicylate de méthyle ; une solution du produit isolé, traitée par l'acide chlorhydrique et l'orcine, en vue de la recherche des pentoses, en suivant les indications de M. HÉRISSEY et J. CHEYMOL (1), a donné la coloration violet bleu, caractéristique des pentoses. L'hétéroside extrait des racines et rhizomes de Reine des Prés était bien du monotropitoside.

CONCLUSIONS. — Dans cet essai on a isolé, avec l'emploi d'une poudre déféquée plombique, 0 g.,125 de monotropitoside, de 1.367 g. de racines et rhizomes frais d'Ulmaire : soit un rendement au kilogramme de 0 g.,091 $\left(\frac{0,125 \times 1.000}{1,367} \right)$, légèrement supérieur à celui obtenu par BRIDEL. Toutefois, il faut remarquer qu'il a été utilisé, pour cette extraction, 6.500 cm³ d'ester acétique anhydre.

(1) H. HÉRISSEY et J. CHEYMOL. — Extraction et propriétés de la géïne, glucoside générateur d'eugénol, contenu dans le *Geum urbanum* L. ; *Bull. Soc. Chim. biol.*, 1925, **7**, 499.

B. — RACINES ET RHIZOMES DE REINE DES PRÉS. — RÉCOLTE
DU 9 AVRIL 1936.

La récolte effectuée à Dampierre (Seine-et-Oise), le 9 avril 1936, pesait, après nettoyage, 3.556 g. La stabilisation et les épuisements ont été réalisés avec 15.000 cm³ d'alcool à 80°. Par distillation, les colatures ont donné 2.400 cm³ de liqueur aqueuse marron rouge foncé. Une portion de la liqueur hydrolysée par l'acide sulfurique à 3 g. p. 100 cm³ n'a pas dégagé d'odeur bien caractéristique.

Des essais ont montré qu'un centimètre cube de solution extractive était déféqué complètement par 0 cm³,20 de sous-acétate de plomb liquide. On a utilisé effectivement 0 cm³,22 $\left(0,20 + \frac{0,2}{10}\right)$.

Sur une portion de la liqueur extractive étendue d'eau, de façon à ce que 100 cm³ de la nouvelle solution représente 100 g. de plante fraîche, on a fait agir successivement, l'invertine, l'émulsine, puis une poudre fermentaire de racine. Les résultats consignés ci-dessous se rapportent à 100 g. de matière végétale.

Rotation initiale (l = 2).....	+ 24'
- après action de l'invertine	- 8'
— après action de l'émulsine (25 jours).....	- 8'
— après action de la poudre fermentaire (60 jours)	+ 4'
Matières réductrices initiales, en glucose (pour 100 cm ³)..	0 g.,148
— — après action de l'invertine	0 g.,500 I = 660
— — après action de l'émulsine	0 g.,500 I = ?
— — après action de la poudre fermentaire	0 g.,506 I = ?

Il ressort de ces essais biochimiques que la liqueur extractive étudiée est peu riche en holoside, de même qu'en hétérosides. Il semble que l'on doive s'attendre à ce que la tentative d'extraction du monotropitoside donne des résultats peu satisfaisants.

OBTENTION D'UNE POUDRE DÉFÉQUÉE. — On a opéré sur 674 cm³ $\left(\frac{2.400 \times 1.000}{3.556}\right)$ de liqueur extractive représentant 1.000 g. de racines et rhizomes dont la défécation nécessitait l'emploi de 148 cm³ (674 $\times$ 0,22) d'extrait de Saturne. Les 674 cm³ de solution ont été évaporés, en présence de 10 g. de carbonate de calcium, dans une capsule tarée, au bain-marie

bouillant, jusqu'à obtention d'un sirop pesant 100 g. ; ce dernier a été transvasé dans un mortier, la capsule a été lavée avec 20 cm³ d'eau, puis après refroidissement, on a mélangé dans l'ordre suivant :

Solution extractive concentrée	100 g. + (20 cm ³ eau)
Extrait de Saturne	148 cm ³
Sulfate de sodium effleuré	100 g.
Carbonate de calcium (10 + 15).....	25 g.

Après dessiccation par exposition à l'air, on a obtenu 229 g. de poudre de couleur cacao, représentant 1.000 g., c'est-à-dire $4,3 \left(\frac{1.000}{229} \right)$ fois son poids de racines et de rhizomes.

TRAITEMENT DE LA POUDRE DÉFÉQUÉE. — La poudre déféquée a été traitée une première fois avec 1.200 cm³ d'acétone à l'ébullition, pendant 15 minutes ; par filtration de la liqueur refroidie, on a recueilli un liquide jaunâtre faiblement lévoyre $\alpha = -2'$ ($l = 2$). La solution acétonique a été distillée jusqu'à obtention d'un liquide résiduel ayant un volume de 30 cm³, que l'on a transvasé bouillant dans un flacon ; après refroidissement, on a amorcé la liqueur avec du monotropitoside. Plusieurs jours après, aucune trace de cristallisation n'avait eu lieu.

Au cours de la concentration de la reprise acétonique, un vernis s'était déposé, on l'a traité avec un mélange d'ester acétique, 27 cm³ et d'alcool à 95°, 3 cm³ ; après 10 minutes d'ébullition, une grande partie du vernis restant insolubilisée, on a filtré bouillant ; la liqueur, jaunâtre, n'a pas donné de monotropitoside, même après plusieurs jours. Le vernis non solubilisé, dissous dans un peu d'eau, a donné un précipité jaune avec le chromate de potassium en milieu acétique (plomb).

Une deuxième reprise de la poudre déféquée, effectuée avec 1.000 cm³ d'acétone, traitée comme précédemment, a conduit à un résultat semblable.

CONCLUSIONS. — Dans cet essai, ainsi que nous l'avions prévu d'après l'examen des résultats de l'étude biochimique de la liqueur extractive, il n'a pas été possible d'obtenir de monotropitoside à partir des racines et rhizomes de Reine des Prés.

D'autre part, on voit que l'emploi d'acétone pour le traitement de la poudre déféquée, amène la solubilisation de plomb en quantité notable.

PARAGRAPHE II.

Au début de ce Chapitre, on a vu que d'après les travaux de nombreux auteurs, la plante feuillue et les fleurs de Reine des Prés contenaient des hétérosides générateurs de salicylate de méthyle et d'aldéhyde salicylique. L'odeur d'aldéhyde salicylique est surtout très nette lorsqu'on froisse les boutons floraux avant leur épanouissement. L'odeur de salicylate se développe aussi bien avec la plante feuillue qu'avec les boutons floraux, mais elle est plus intense avec ces derniers.

Il était donc intéressant de chercher à obtenir l'hétéroside à aldéhyde salicylique et le monotropitoside, à partir des boutons floraux et des tiges foliées. On rappellera que le monotropitoside n'a été isolé, à l'heure actuelle, que des racines de *Spiræa Ulmaria*. Cette abstraction ne concerne évidemment que la Reine des Prés, puisque le monotropitoside a été isolé de bien d'autres plantes (comme le *Betula lenta*, etc...).

ESSAIS SUR LES TIGES FOLIÉES AVEC INFLORESCENCES EN BOUTONS. RÉCOLTE DU 3 JUIN 1936.

La récolte effectuée le 3 juin 1936, à Dampierre (Seine-et-Oise), pesait 3.647 g., les tiges portant les inflorescences en boutons ont été coupées à 15 ou 20 cm., à partir du sommet, les feuilles attachées à cette partie de tige ont été traitées en même temps. Les boutons froissés entre les doigts, dégageaient une odeur nette d'aldéhyde salicylique et de salicylate de méthyle.

La stabilisation et les épuisements ont été pratiqués avec 27.000 cm³ d'alcool à 80°. Par distillation, les colatures ont fourni une liqueur aqueuse, qui après purification par agitation avec de l'éther et avoir chassé celui-ci, avait un volume de 1.870 cm³ et représentait 3.647 g. de tiges feuillues et inflorescences.

Des essais ont montré qu'un centimètre cube de solution extractive était déféqué complètement par un centimètre cube d'extrait de Saturne, pratiquement on a utilisé 1 cm³ 10 $\left(1 + \frac{1}{10}\right)$.

Sur une solution de liqueur extractive préparée de façon à ce que 100 cm³ représentent 100 g. de plante fraîche ; on

a fait agir successivement l'invertine, l'émulsine, puis une poudre fermentaire de la plante étudiée.

Rotation initiale (l = 2).....	+ 2°18'
— après action de l'invertine	— 36'
— après action de l'émulsine (15 jours).....	— 33'
— après action de la poudre fermentaire (23 jours)	— 9'
Matières réductrices initiales, en glucose (pour 100 cm ³)..	0 g.,843
— — après action de l'invertine	2 g.,742 I = 654
— — après action de l'émulsine	2 g.,754 I = 240
— — après action de la poudre fermentaire	2 g.,808 I = 135

L'invertine a provoqué un changement de rotation vers la gauche de 2°54', correspondant à la formation de 1 g.,899 de substance réductrice exprimée en glucose, ce qui conduit à un indice 661, qui bien que différant sensiblement de celui du saccharose, permet toutefois d'avoir de fortes présomptions sur la présence de celui-ci dans la liqueur étudiée.

Quant à l'action de l'émulsine et de la poudre fermentaire, elles se sont traduites objectivement par le dégagement d'odeurs agréables, où l'on percevait celle de salicylate de méthyle, et non celle d'aldéhyde salicylique.

D'autre part, les faibles variations observées, aussi bien en ce qui concerne les déviations que les quantités de substances réductrices, permettent de conclure à une faible teneur de la liqueur étudiée en principes hétérosidiques.

OBTENTION D'UNE POUDRE DÉFÉQUÉE. — On a opéré sur 512 cm³ de solution extractive correspondant sensiblement à 1.000 g. $\left(\frac{1.870 \times 1.000}{3.647}\right)$ de plante fraîche.

On a mélangé dans l'ordre suivant :

Solution extractive	512 cm ³
Extrait de Saturne 512 × 1,1 = 563,2	563 cm ³
Sulfate de sodium effleuré	700 g.
Carbonate de calcium	60 g.

La dessiccation de la masse par exposition à l'air, a été lente à s'effectuer ; après 30 jours, le poids du mélange ne variant plus, on a obtenu 1.102 g. de poudre de couleur gomme gutte, correspondant sensiblement à son poids de plante.

TRAITEMENT DE LA POUDRE DÉFÉQUÉE. — Un premier traitement de la poudre déféquée a été effectué avec 2.000 cm³ d'ester acétique anhydre, à l'ébullition, pendant 30 minutes.

Par filtration, après refroidissement, on a obtenu 1.450 cm³ de liqueur jaune, ne donnant aucune déviation polarimétrique. Le liquide a été concentré à 60 cm³ environ, et transvasé bouillant dans un flacon, puis amorcé avec du monotropitoside ; le lendemain, l'amorce avait blanchi légèrement.

Trois nouvelles reprises de la poudre déféquée, effectuées chaque fois avec 2.000 cm³ d'ester acétique anhydre, n'ont donné, après une concentration très poussée, que de faibles quantités de monotropitoside et le dépôt de vernis contenant du plomb.

TRAITEMENT DE LA POUDRE DÉFÉQUÉE PAR L'ALCOOL. — La poudre traitée en vue de l'obtention des hétérosides, a été reprise par 1.000 cm³ d'alcool à 88° à l'ébullition, pendant 30 minutes. La liqueur alcoolique, filtrée à chaud, était jaune, et avait un volume de 810 cm³ ; examinée au polarimètre elle donnait une déviation polarimétrique $\alpha = + 16'$ ($l = 0,5$).

Une deuxième reprise de la poudre déféquée a été effectuée dans les mêmes conditions que précédemment. La liqueur filtrée donnait une déviation $\alpha = + 4'$ ($l = 0,5$).

Les reprises alcooliques, réunies et distillées, ont fourni un liquide résiduel, aqueux, marron, ayant un volume de 154 cm³, donnant les réactions des sels de plomb et des acétates et présentant, diluée au cinquième, une déviation polarimétrique $\alpha = + 42'$ ($l = 0,5$). La solution diluée ne donnait qu'un faible louche avec l'azotate de baryum en milieu azotique (sulfates).

150 cm³ de la liqueur aqueuse primitive ont été additionnés de 150 cm³ d'eau, puis triturés avec 120 g. de baryte hydratée ; on a transvasé le mélange dans un ballon et ajouté à la solution barytique 115 cm³ de sous acétate de plomb liquide, ce qui a amené la formation d'un précipité blanc jaunâtre. Le tout a été alors additionné de 1.200 cm³ d'alcool à 83°, le précipité a augmenté (1). On a filtré après un repos de 30 minutes, le filtrat était alcalin ; quant au précipité, il a été lavé avec de l'alcool au même titre que celui du mélange précipitant, puis avec de l'éther ; finalement, il a été abandonné à l'air pendant deux jours. Le composé barytique séché à l'air, mis en suspension dans 450 cm³ d'eau, a été décomposé par le gaz carbonique ; on a filtré et obtenu ainsi 325 cm³ de liqueur à peine teintée, donnant une déviation polarimétrique

(1) La justification de cette méthode mixte a été donnée page 50.

$\alpha = + 26'$ ($l = 0,5$) ; la liqueur portée à l'ébullition, et filtrée, précipitait encore par addition d'acide sulfurique (1).

Le précipité séparé, après le passage du gaz carbonique, a été mis à nouveau en suspension dans 350 cm³ d'eau ; après avoir fait barboter le gaz carbonique dans la suspension, pendant une heure, on a filtré et obtenu 250 cm³ de liqueur à peine teintée, donnant une déviation polarimétrique $\alpha = + 32'$ ($l = 0,5$). La solution portée à l'ébullition et filtrée, précipitait par l'acide sulfurique.

Une troisième opération identique à la précédente, a été effectuée : on a obtenu ainsi 280 cm³ de liqueur dextrogyre $\alpha = + 10'$ ($l = 0,5$).

Les trois solutions ont été réunies, puis distillées jusqu'à obtention d'un liquide résiduel ayant un volume de 100 cm³. On a ajouté à ce dernier de la solution aqueuse de sulfate de nickel à 10 g. p. 100 cm³ (2), jusqu'à séparation nette du sulfate de baryum ; par filtration, on a recueilli une solution que l'on a concentrée à 50 cm³, puis additionnée de quatre volumes d'alcool à 95° ; cette opération a amené la formation d'un louche intense ; le lendemain, on a filtré, et porté la liqueur à la température de l'ébullition, un nouveau louche s'est formé ; on a filtré, puis distillé la liqueur. Au cours de la distillation, un nouveau louche s'étant produit, on a filtré ; finalement la solution alcoolique a été distillée à fond, sous pression réduite. L'extrait mou obtenu, de couleur verte, a été traité avec 50 cm³ d'alcool méthylique à l'ébullition, jusqu'à dissolution complète ; la liqueur verte obtenue a été transvasée bouillante dans un flacon. Après le refroidissement, on a amorcé le liquide avec du saccharose. Le lendemain, il y avait une belle cristallisation sur toute la paroi du flacon. Le produit recueilli après quelques jours pesait 4 g.,51, après lavage avec de l'alcool méthylique, de l'éther, puis exposition à l'air. Le corps obtenu, parfaitement blanc, a un pouvoir rotatoire

$$[\alpha]_D = + 66^{\circ}3 \text{ (} p = 0 \text{ g.,221 ; } V = 10 \text{ cm}^3 \text{ ; } l = 2 \text{ ; } \alpha = + 2^{\circ}56')$$

CONCLUSIONS. — Dans cet essai, par l'emploi d'une poudre défectueuse plombique, il n'a été obtenu que des traces de monotropitoside, à partir de 1.000 g. d'inflorescences et tiges foliées de Reine des Prés.

(1) L'explication de ce fait a été donnée page 48.

(2) Voir à ce sujet page 51.

En utilisant la même poudre déféquée, et en appliquant la méthode mixte d'entraînement du saccharose, et la technique permettant d'obtenir le saccharose en présence d'acétate de baryum, on a extrait 4 g.,51 de sucre de canne pur.

Le reliquat de la liqueur extractive étudiée dans cet essai a été soumis à de nouvelles recherches, dont la description est faite dans la deuxième partie de ce Travail (1).

(1) Voir page 214.

CHAPITRE XIII.

Essais sur les rameaux feuillus de Laurier de Portugal, *Cerasus lusitanica* Lois

Les rameaux feuillus de Laurier de Portugal contiennent un hétéroside encore inconnu il y a peu d'années, le *lusitanicoside*, isolé par MM. H. HÉRISSEY et J. LAFOREST (1) ; à cette occasion, M. HÉRISSEY (2) imagina la méthode d'extraction des hétérosides dont nous poursuivons l'étude des diverses applications. L'efficacité de cette technique, dans le cas présent, n'est plus à montrer, les auteurs cités l'ayant fait au cours de leurs travaux. Le présent essai n'est donc qu'une incidente aux recherches effectuées lors de l'application de la méthode ferrique à la même liqueur extractive de Laurier de Portugal.

Les rameaux feuillus ont été récoltés le 15 juin 1936, au Boulay Morin (Eure) et stabilisés à l'eau bouillante. La solution extractive obtenue, marron rouge, avait une consistance de sirop, une odeur agréable et un volume de 250 cm³ ; elle représentait en totalité 1.000 g. de rameaux feuillus frais (3).

Des essais effectués sur une dilution au quart de la liqueur extractive ont montré qu'il fallait 0 cm³,4 d'extrait de Saturne pour déféquer un cm³ de la dilution au quart (soit 0 cm³,25 du liquide extractif primitif).

25 cm³ de solution extractive étendus à 100 cm³ avec de l'eau et correspondant alors à 100 g. de plante, ont été utilisés aux essais biochimiques (4). Les résultats sont rapportés à 100 g. de rameaux frais:

(1) H. HÉRISSEY et J. LAFOREST. — Sur un hétéroside extrait du Laurier de Portugal, *Cerasus lusitanica* Lois. ; *Bull. Soc. Chim. biol.*, 1933, **15**, 350.

(2) *Loc. cit.*, page 7.

(3) La liqueur extractive aqueuse m'a été remise par M. HÉRISSEY : que celui-ci veuille bien trouver ici l'expression de mes remerciements pour son offre obligeante.

(4) Il a été employé ici, à la place de l'émulsine, une poudre fermentaire de Laurier de Portugal, préparée depuis deux années environ.

Rotation initiale (l = 2)	— 3°48'
— après action de l'invertine	— 5°28'
— après action de la poudre fermentaire (24 jours).....	— 2°20'
Matières réductrices initiales, en glucose (pour 100 cm ³).....	0 g.,924
— — après action de l'invertine	1 g.,896 I = 583
— — après action de la poudre fermentaire (24 j.)	3 g.,370 I = 470

L'invertine a provoqué un recul de la déviation de 1°40' et une formation de 0 g.,972 de sucre réducteur. L'indice de réduction enzymolytique 583 déduit de ces valeurs est suffisamment approché de celui du saccharose (604) pour qu'on puisse penser à la présence de ce sucre. La poudre fermentaire, dont l'action a été maintenue 24 jours, a déterminé un retour de la rotation vers la droite de 3°8', en même temps qu'il est apparu 1 g.,474 de substance réductrice exprimée en glucose, ce qui a conduit à un indice de réduction enzymolytique 470. D'autre part, l'action de la poudre fermentaire s'est traduite objectivement par un changement de coloration de la liqueur étudiée, et le dégagement d'une odeur fortement aromatique, due au *chavicol* libéré (1), on percevait de plus une odeur de rose, pouvant provenir du dédoublement d'un hétéroside identique ou voisin du *salidroside* obtenu sous forme de sirop à partir de l'écorce du *Salix triandra* L., par M. BRIDEL et C. BÉGUIN (2).

Il était logique de penser, *a priori*, que des résultats donnés par les essais biochimiques, on pourrait calculer la quantité de lusitanicoside contenue dans 100 g. de rameaux feuillus de Laurier de Portugal ; à cet effet, on s'est inspiré des valeurs trouvées par MM. H. HÉRISSEY et J. LAFOREST (3) en faisant agir la poudre fermentaire de Laurier de Portugal sur des solutions aqueuses pures de lusitanicoside.

Voici les données d'une des expériences effectuées par ces auteurs :

« Une solution aqueuse à 3 g.,985 d'hétéroside pour 100 cm³,
« additionnée de 2 g. de poudre fermentaire, accusait après
« 12 jours une rotation de — 12' (l = 2) et contenait 1 g.,6478
« de sucre réducteur, soit 41,3 p. 100 d'hétéroside ».

(1) H. HÉRISSEY. — Sur le lusitanicoside ; *Bull. Soc. Chim. biol.*, 1934, **16**, 527.

(2) M. BRIDEL et C. BÉGUIN. — Recherches biochimiques sur la composition du *Salix triandra* L. — Obtention du rutoside, d'asparagine et d'un nouveau glucoside à essence hydrolysable par l'émulsine ; *Bull. Soc. Chim. biol.*, 1926, **8**, 901.

(3) *Loc. cit.*, page 174.

Si on prend comme pouvoir rotatoire du lusitanicoside $[\alpha]_D = -74^{\circ},5$, la solution étudiée présentait donc au départ une déviation $\alpha = -5^{\circ},94 \left(\frac{74,5 \times 2 \times 3,985}{100} \right)$.

Après l'action de la poudre fermentaire, α était $-12'$ ou $-0^{\circ},20$.

Il y a donc eu un retour vers la droite de $5^{\circ},74$ correspondant à la formation de 1 g.,6478 de substance réductrice exprimée en glucose, ce qui conduit à un indice enzymolytique $287 \left(\frac{1.647,8}{5,74} \right)$. Cette valeur est très éloignée de celle trouvée au cours des essais biochimiques effectués sur la liqueur extractive de Laurier de Portugal. De l'action de la poudre fermentaire, on ne peut rien déduire quant à la teneur en lusitanicoside, et ainsi que MM. H. HÉRISSEY et J. LAFOREST, on ne peut que conclure à la présence, à côté du lusitanicoside, d'un ou plusieurs hétérosides différents.

OBTENTION D'UNE POUDRE DÉFÉQUÉE. — On a opéré sur 74 cm³,3 d'extrait représentant 297 g.,2 ($74,3 \times 4$) de rameaux feuillus frais. Des essais ont montré que 0 cm³,4 de sous-acétate de plomb liquide était nécessaire pour déféquer un cm³ de solution extractive diluée au quart, un cm³ de liqueur primitive demandera donc 1 cm³,6 ($0,4 \times 4$) d'extrait de Saturne, cette quantité a été augmentée de 10 p. 100 afin d'avoir une marge de sécurité, on prendra donc en définitive 1 cm³,76.

On a mélangé dans un mortier dans l'ordre suivant :

Solution extractive	74 cm ³ ,3
Extrait de Saturne ($1,76 \times 74,3$) = 130,7.....	130 cm ³ ,7
Sulfate de sodium effleuri	90 g.
Carbonate de calcium	30 g.

La masse a pris une teinte couleur gomme gutte. Après dessiccation à l'air jusqu'à poids constant, on a obtenu 224 g. de poudre granuleuse au toucher.

TRAITEMENT DE LA POUDRE DÉFÉQUÉE. — La poudre a été traitée six fois par 1.000 cm³ d'ester acétique à l'ébullition, pendant 30 minutes. Les liqueurs filtrées après refroidissement étaient à peine teintées et lévogyres, tout au moins en ce qui concerne les quatre premières reprises, la cinquième et la sixième étant inactives sur la lumière polarisée.

Chaque reprise, concentrée séparément à trouble net, s'est prise, par refroidissement, en une gelée semi-consistante.

Afin d'amener la cristallisation de ces gelées, on a ajouté dans chaque flacon, après amorçage, une goutte d'eau ; cette opération a été faite chaque jour, après un examen microscopique, jusqu'à obtention d'un produit cristallisé, ce qui a demandé en moyenne trois jours (il a donc été ajouté en totalité trois gouttes d'eau dans chaque flacon) ; l'obtention du produit cristallisé s'est traduite d'autre part par une diminution considérable du volume du produit primitif.

Après récolte, lavage avec de l'ester acétique et de l'éther, on a obtenu un corps blanchâtre souillé par une matière jaunâtre, hygroscopique.

Les eaux-mères avaient un volume de 300 cm³ et donnaient une déviation polarimétrique $\alpha = -10'$ ($l = 0,5$) ; elles ont été distillées à fond et le résidu a été repris deux fois, par 200 cm³ d'éther acétique anhydre, à l'ébullition et en présence de noir animal ; après distillation jusqu'à trouble net, chaque reprise s'est prise après refroidissement en une gelée semi-consistante, dont on a amené la cristallisation par un traitement identique à celui précédemment indiqué.

On a obtenu finalement un produit brut qui pesait 1 g.,909 après exposition à l'air ; on l'a purifié en le reprenant par 200 cm³ d'ester acétique contenant 0 g.,20 d'eau pour 100 cm³ ; après une ébullition de 30 minutes, la solution n'étant pas complète, on a ajouté 0 g.,30 de noir animal ; puis on a filtré à chaud ; la liqueur filtrée, incolore, a cristallisé en un temps très court, le produit recueilli, pesait, après lavage et exposition à l'air, 0 g.,997 ; le pouvoir rotatoire déterminé en solution aqueuse a été trouvé

$[\alpha]_D = -74^{\circ},1$ ($p = 0$ g.,218 ; $V = 10$ cm³ ; $l = 2$; $\alpha = -3^{\circ}14'$)
valeur très rapprochée de celle du lusitanicoside ($-74^{\circ},5$).

CONCLUSIONS. — On a donc obtenu, à partir de 300 g. de rameaux frais, 1 g.,909 de produit brut et 0 g.,997 de produit pur, soit en rapportant à 1.000 g. de matière végétale, 6 g.,360 de produit brut et 3 g.,320 de lusitanicoside.

DEUXIÈME PARTIE.

Méthode de défécation ferrique.

CHAPITRE PREMIER.

Considérations sur une technique d'extraction des hétérosides utilisant un sel ferrique comme déféquant.

Au cours des essais effectués dans la première Partie de ce Travail, qui concerne les diverses applications possibles de la méthode plombique imaginée par M. HÉRISSEY pour l'extraction des hétérosides, on a remarqué que dans beaucoup de cas, bien que l'hétéroside ait été obtenu facilement, il avait fallu utiliser des quantités assez considérables de solvant (Ex. : Uva Ursi, Poirier, Primevère, etc.). Cette obligation, qui paraît au premier abord d'une importance toute relative, doit cependant attirer l'attention. En effet, dès l'abord, il apparaît que les grandes quantités de solvant utilisées pour épuiser les poudres déféquées, dans le but d'extraire le ou les hétérosides contenus dans celles-ci, sont souvent hors de proportion avec la solubilité du principe que l'on cherche à obtenir.

Quelques considérations exposées dans le présent Chapitre pourront peut-être fournir l'explication du fait qui vient d'être signalé. Ce sont ces considérations qui nous ont amené à concevoir une méthode d'extraction des hétérosides, qui, s'inspirant de celle de M. HÉRISSEY, utilise comme déféquants non plus les *sels de plomb* mais les *sels ferriques*.

VINTILESCO, en 1906, à la suite de recherches sur les Oléa-

cées, signale que les proportions de syringoside contenues dans les liqueurs extractives de feuilles de Lilas et de Troène sont bien supérieures à celles que peut dissoudre l'eau pure, et il en déduit que les principes contenus dans les sucres végétaux favorisent la solubilité du syringoside. Ce phénomène, non particulier au Lilas et au Troène, s'ajoute aux nombreux faits que PERROT et GORIS ont accumulé, afin de montrer que les hétérosides et les alcaloïdes n'existent pas libres dans les plantes fraîches, mais à l'état de complexes appelés *tanoïdes*. Les recherches microchimiques de GORIS (1) montrèrent que tanins, hétérosides ou alcaloïdes se trouvaient le plus souvent dans les mêmes éléments cellulaires ; puis à la suite de nombreux travaux, PERROT et GORIS furent amenés à mieux connaître quelques-uns des produits de dédoublement des tanoïdes. A la lueur de tous ces faits, PERROT et GORIS (2) donnèrent une nomenclature pour les tanoïdes. Pour ces auteurs, les tanoïdes, sous certaines influences, scindent leur molécule en donnant des composés, qui sont ou bien des *tanides* ou bien des *tanosides*.

Les tanides par leurs propriétés se rapprochent des tanins proprement dits.

Les tanosides sont des combinaisons d'un tanide et d'un hydrate de carbone.

Les deux groupes de corps, tanides et tanosides renferment toujours au moins un groupement phénolique, et en même temps qu'eux, il se sépare de la molécule complexe soit un hétéroside, soit un alcaloïde.

Un passage et quelques exemples empruntés à l'article de PERROT et GORIS, résument parfaitement les faits que l'on vient d'exposer :

« ... Dans la plante fraîche, les tanoïdes se trouvent en présence de deux sortes de ferments, les uns hydratants, les autres oxydants. Les ferments hydratants dédoublent le complexe initial en donnant, suivant les cas, tanides ou tanosides libres ; ils mettent en même temps en liberté glucosides ou alcaloïdes. A leur tour, les ferments oxydants agissent sur les produits du dédoublement précédent : tanides ou tanosides, et leur action donne naissance, dans des

(1) A. GORIS. — Recherches microchimiques sur quelques glucosides et quelques tanins végétaux ; *Th. Doct. ès Sc.*, Paris, 1902.

(2) Em. PERROT et A. GORIS. — Terminologie nouvelle des corps désignés sous le nom de « tanins » ; *Bull. Sc. Pharm.*, 1909, **16**, 190.

« cas nombreux, à des composés variables, connus déjà sous
« le nom de *rouges phlobaphéniques* ».

Tanoïde du Marronnier d'Inde → Acide esculitanique + (glucose
+ esculétine)

Tanoïde du Saule ↔ Acide salicitanique + (glucose + saligénine)

Ce sont des tanoïdes à tanides ; il est évident que glucose
et esculétine, glucose et saligénine, peuvent rester combinés
sous forme de l'hétéroside correspondant (esculoside, salico-
side) ; ces degrés correspondant à des hydrolyses plus ou
moins poussées.

Tanoïde du Café → Acide cafétanique + caféine.

L'acide cafétanique est un tanoside ; le dédoublement com-
plet du tanoïde donne :

Tanoïde du Café → (acide caféique + glucose ou mannose)
+ caféine.

Les tanoïdes dont la connaissance était due à celles de leurs
produits de dédoublement, ont trouvé une confirmation de
leur existence, A. GORIS (1) ayant extrait de la Kola fraîche
deux tanoïdes cristallisés, la *kolatine caféine* et la *kolatéine*
caféine.

Il semble que cette notion de tanoïde donne l'explication
du fait signalé au début de ce Chapitre, c'est-à-dire l'emploi
de grandes quantités de solvant pour épuiser les poudres
déféquées plombiques.

Si on prend par exemple, les feuilles d'*Uva Ursi*, dans les-
quelles, ainsi que le signale A. GORIS (2), l'arbutoside et le
méthylarbutoside existent associés dans les mêmes éléments
cellulaires ; on peut admettre alors que le sous-acétate de
plomb ajouté à une liqueur extractive de feuilles d'*Uva Ursi*,
précipitant les matières tanniques, entraîne de ce fait les hété-
rosides associés au tanin sous forme de tanoïdes. En effet,
l'extract de Saturne précipite les tanins sans apporter de chan-
gement dans leur constitution, puisqu'il est possible de les
régénérer de leur combinaison plombique en traitant cette
dernière par l'hydrogène sulfuré. D'autre part, il n'est pas
certain que la fonction jouant un rôle dans la combinaison

(1) A. GORIS. — Sur un nouveau principe cristallisé de la Kola fraî-
che ; *C. R. Ac. Sc.*, 1907, **144**, 1162.

A. GORIS. — Sur un second composé cristallisé de nature phénolo-
gique retiré de la Kola fraîche ou stabilisée ; *Bull. Sc. Pharm.*, 1911,
18, 138.

(2) A. GORIS. — Localisation et rôle des alcaloïdes et des glucosides
chez les végétaux ; 1914, Lechevalier, Paris, pages 306-307.

plombique soit la même que celle donnant la combinaison tanin-hétéroside ; il s'ensuit que cette dernière peut garder son individualité tout en étant précipitée par le sous-acétate de plomb liquide et cela, même si la combinaison tanin hétéroside présente une certaine fragilité.

A l'appui de cette façon de voir, indiquons une expérience décrite dans un travail de PERROT et GORIS (1), et concernant l'écorce de Marronnier, à propos de laquelle GORIS (2) a montré par des réactions microchimiques, que l'esculoside et l'acide esculitanique existaient dans les mêmes éléments cellulaires ; l'expérience effectuée par PERROT et GORIS a été réalisée en vue de démontrer que les deux principes contenus dans la cellule n'étaient pas juxtaposés, mais combinés. Les auteurs ont opéré de la façon suivante : l'écorce de Marronnier a été traitée par l'alcool bouillant, et la colature obtenue a été évaporée dans le vide, l'extrait résiduel a été débarrassé des matières colorantes par un traitement à l'éther sulfurique. Le produit blanc grisâtre obtenu pouvait être considéré comme étant la combinaison tannohétérosidique du végétal, souillée par une petite quantité de produits organiques. Une portion de l'extrait purifié a été dissoute dans l'alcool absolu, puis la solution alcoolique a été additionnée d'une solution d'acétate de cuivre, un précipité s'est formé, la liqueur séparée de ce dernier ne renfermait qu'une très faible quantité d'esculoside.

Au contraire, une solution de l'extrait faite dans l'eau distillée, suivie d'une ébullition d'une demi-heure à deux reprises différentes, et traitée par le réactif cuivrique, donnait un précipité, puis la liqueur filtrée, à peine colorée, laissait déposer des masses abondantes, cristallines, d'esculoside, qu'il était facile de purifier.

A. GORIS (3) avait obtenu les mêmes résultats en partant d'une solution aqueuse extractive d'écorce fraîche de Marronnier.

Il est donc logiquement imaginable, que les mêmes phénomènes peuvent se produire en utilisant à la place de l'acétate de cuivre, le sous-acétate de plomb liquide (4), et en opérant sur d'autres plantes.

(1) EM. PERROT et A. GORIS. — La stérilisation des plantes médicinales dans ses rapports avec leur activité thérapeutique ; *Bull. Sc. Pharm.*, 1909, **16**, 381.

(2) *Loc. cit.*, page 179.

(3) *Loc. cit.*, page 179.

(4) L'extrait de Saturne ne pouvait être utilisé avec le Marronnier, l'esculoside précipitant par ce réactif.

En admettant ces faits, il ressort, que dans la préparation d'une poudre déféquée plombique, en partant d'une liqueur extractive de feuilles sèches d'*Uva Ursi* par exemple, le précipité plombique entraîne une grande partie (1) des hétérosides. Le premier traitement de la poudre déféquée avec l'ester acétique donnera alors une quantité relativement forte d'hétérosides, quantité correspondant à la portion de tanoïde scindée. Au cours des autres reprises, le solvant ne dissoudra que la quantité d'hétérosides libérée du complexe hétérosidotannoplombique par le solvant en fonction du temps de l'ébullition ; et n'opérant pas en milieu aqueux, encore faut-il admettre que la liaison tanin hétéroside soit très fragile.

À la suite de ces considérations, on a pensé que si, à la place d'extrait de Saturne ou de réactif de Courtonne, on employait un réactif déféquant susceptible d'amener une transformation dans la molécule du tanin, avant d'effectuer la précipitation proprement dite, le tanoïde perdrait son unité, et par suite l'hétéroside se trouverait libéré.

Il semble que les sels ferriques répondent au double point de vue envisagé : transformation de la molécule du tanin et défécation. En effet, l'action des sels ferriques sur les tanins se traduit par la formation de colorations, variables suivant la nature du tanin, devant être dues à un changement dans la constitution de la molécule du tanin. D'autre part, les solutions de sels ferriques à acide fort précipitent certaines matières ; de plus, ces solutions additionnées de carbonate de calcium donnent lieu à une vive effervescence, celle-ci étant terminée, c'est-à-dire la neutralisation étant effectuée, on observe la formation d'un volumineux précipité d'hydrate ferrique, dont les propriétés adsorbantes sont très étendues.

En se basant sur ces données, on a effectué quelques expériences, dont les résultats concluants ont démontré la possibilité d'utiliser les sels ferriques au cours de l'extraction des hétérosides.

Expériences préliminaires.

ESSAI I. — Dans un verre à pied, on a versé 2 cm³ de perchlorure de fer officinal et 20 cm³ d'eau, puis on a ajouté du carbonate de calcium jusqu'à cessation d'effervescence ; à ce

(1) Une partie seulement, puisque au cours de la conservation des feuilles d'*Uva Ursi*, et au cours de la préparation de la liqueur extractive, une partie du tanoïde a déjà pu subir une action hydrolysante ayant libéré une certaine quantité des hétérosides.

moment, le mélange a pris une consistance de bouillie épaisse, et la teinte générale était de couleur rouille ; on a jeté le tout sur un filtre, le filtrat incolore, chargé en chlorure de calcium, ne donnait plus les réactions des sels ferriques.

ESSAI II. — On a préparé une solution aqueuse de tanin à 8 g. p. 100 cm³, la solution était jaune foncé ; 20 cm³ de cette dernière étendus à 50 cm³, donnaient une déviation polarimétrique $\alpha = + 1^{\circ}12'$ ($l = 0,5$).

20 cm³ de la solution tannique primitive ont été additionnés de 4 cm³ de perchlorure de fer officinal, le mélange a pris une teinte bleu violet intense, on a ajouté à ce dernier du carbonate de calcium jusqu'à cessation d'effervescence (il en a été utilisé 2 g.), à ce moment la masse avait une consistance de bouillie épaisse, on a filtré, et obtenu une liqueur incolore(1), qui, examinée immédiatement au polarimètre, ne donnait aucune déviation polarimétrique. L'examen immédiat était indispensable, le liquide jaunissant après quelques instants, ce qui indiquait la présence de sels ferreux s'oxydant à l'air, ce fait a été vérifié avec le ferricyanure de potassium ; d'autre part, l'addition de deux gouttes d'eau oxygénée à la liqueur déféquée, filtrée, a amené l'oxydation immédiate et totale des sels ferreux, le liquide jaune foncé agité avec du carbonate de calcium puis filtré passait incolore et ne donnait plus les réactions des sels de fer.

ESSAI III. — Dans un verre à pied, on a versé 20 cm³ de solution tannique, et 20 cm³ de solution aqueuse contenant 0 g.,50 de *salicoside* ; le mélange a été additionné de 2 g. de carbonate de calcium (2) puis de 4 cm³ de perchlorure de fer officinal ; le mélange a pris une teinte noirâtre, le tout a été essoré sur un bûchner et lavé soigneusement ; on a obtenu finalement 60 cm³ de liqueur à peine jaunâtre, donnant une

(1) La quantité de perchlorure de fer est déterminée par des essais successifs, identiques à celui venant d'être décrit, et en utilisant des doses croissantes de solution ferrique ; si la quantité de perchlorure de fer est insuffisante, le filtrat présente une teinte bleu violet, ce fait montre qu'il est nécessaire d'obtenir une quantité suffisante d'hydroxyde ferrique, qui jouant le rôle de déféquant, entraîne de ce fait le tanin transformé.

(2) On avait vérifié au préalable que les résultats obtenus, concernant l'élimination du tanin, en ajoutant le carbonate de calcium avant le perchlorure de fer, étaient semblables à ceux observés en opérant de la façon inverse. L'ordre carbonate de calcium, perchlorure de fer, a été suivi dans le cas présent, afin d'éviter un contact prolongé du salicoside avec le sel ferrique, cet hétéroside donnant, d'après les manuels, une teinte brune avec le perchlorure de fer.

déviation polarimétrique $\alpha = -16'$ ($l = 0,5$), ce qui correspond à une teneur en salicoside de 0 g.,490, le pouvoir rotatoire de ce dernier étant $[\alpha]_D = -65^\circ,1$.

La solution déféquée a été additionnée de deux gouttes d'eau oxygénée, puis agitée avec du carbonate de calcium ; on a filtré, lavé et obtenu 65 cm³ de liqueur incolore, donnant une déviation polarimétrique $\alpha = -14'$ ($l = 0,5$), ce qui conduit à une teneur en salicoside de 0 g.,465. La liqueur ainsi traitée ne donnait plus les réactions des sels de fer.

La totalité de la solution a été concentrée à faible volume en présence de carbonate de calcium ; la liqueur concentrée a été additionnée de 17 g. de sulfate de sodium effleuri ; un jour après, le mélange s'était pris en masse, on l'a pulvérisé et exposé à l'air jusqu'à complète dessiccation. On a obtenu finalement 23 g. de poudre blanche que l'on a traités deux fois avec 250 cm³ d'ester acétique à l'ébullition, pendant 15 minutes. Les deux liqueurs estéro-acétiques, filtrées bouillantes, ont été réunies ; le mélange a été concentré jusqu'à début de trouble, et transvasé bouillant dans un flacon ; la cristallisation a débuté immédiatement. On a recueilli finalement 0 g.,378 de produit parfaitement blanc, ayant un aspect soyeux, dont le pouvoir rotatoire déterminé en solution aqueuse a été trouvé $[\alpha]_D = -64^\circ,95$. On a donc obtenu du salicoside pur.

D'après ces essais, le perchlorure de fer semble donc utilisable pour déféquer des liqueurs contenant du tanin et un hétéroside, mais la formation de chlorure de calcium présente un inconvénient, ce sel étant très déliquescent ; de ce fait, lorsque l'on opérera sur des quantités relativement importantes de liqueurs extractives de plantes, il sera nécessaire d'utiliser de grandes quantités de sulfate de sodium effleuri.

En présence de cet inconvénient, on a utilisé à la place du chlorure ferrique, le sulfate ferrique, sel conduisant à des résultats semblables à ceux venant d'être exposés, et présentant un avantage indéniable ; en effet, une solution aqueuse de sulfate ferrique additionnée de carbonate de calcium, donne de l'hydrate ferrique et du sulfate de calcium, sel insoluble dans l'alcool, et permettant, ainsi qu'on le verra, la suppression de l'emploi de sulfate de sodium effleuri pour dessécher la masse déféquée.

En définitive, la préparation d'une poudre déféquée ferrique comporte les opérations suivantes :

1) PRÉPARATION DE LA SOLUTION DE SULFATE FERRIQUE. — Primitivement, on a utilisé une solution aqueuse, contenant 30 g. p. 100 cm³ de sulfate ferrique anhydre ; par la suite, on a employé couramment une solution à 50 g. pour 100 cm³. (La solution est complète à froid en quelques jours, en ayant soin d'agiter de temps en temps).

2) DÉTERMINATION DE LA QUANTITÉ DE SOLUTION DE SULFATE FERRIQUE NÉCESSAIRE POUR DÉFÉQUER LA SOLUTION EXTRACTIVE. — Un centimètre cube de la liqueur extractive est additionné d'une quantité de solution de sulfate ferrique à déterminer et amené à 10 cm³ avec de l'eau ; à la liqueur dont la coloration dépend de la nature du tanin contenu dans la solution extractive, on ajoute du carbonate de calcium jusqu'à cessation d'effervescence, et on jette le tout sur un filtre. On répète cet essai, suivant le même mode opératoire, à plusieurs reprises, chaque fois sur un centimètre cube de liqueur extractive, jusqu'à obtention d'un filtrat incolore, ou tout au moins présentant une teinte ne variant plus d'un essai à l'autre.

3) OBTENTION D'UNE POUDRE DÉFÉQUÉE. — A la solution extractive versée dans un mortier et additionnée de la quantité déterminée de solution de sulfate ferrique, on ajoute du carbonate de calcium jusqu'à cessation d'effervescence ; la neutralisation correspond à un épaissement considérable de la masse. La quantité théorique de carbonate de calcium nécessaire est facile à déterminer ; d'après la formule $(\text{SO}_4)_3\text{Fe}_2 = 400$, on voit qu'il faut employer $3 \text{ CO}_3\text{Ca} = 100 \times 3$ pour obtenir la neutralisation. En résumé, la quantité de carbonate de calcium à utiliser représente les *trois quarts* de la quantité de sulfate ferrique anhydre employée pour déféquer la liqueur extractive. Il est bon d'en ajouter un léger excès.

Dans les premiers essais, on a ajouté du sulfate de sodium effleuri, afin de favoriser la dessiccation de la bouillie obtenue ; on a vu par la suite, que cette addition n'était pas toujours nécessaire, le sulfate de calcium formé conduisant à lui seul à l'obtention d'une masse facilement pulvérisable.

Il semble, *a priori*, que l'emploi de cette méthode soit limité, du fait de l'utilisation comme réactif déféquant d'un sel pouvant paraître un agent chimique brutal pour des corps tels que les hétérosides, et cela, d'autant plus, pour les hétérosides ayant une fonction phénol libre (Ex. : arbutoside).

A première vue, les avantages de la méthode proposée sont assez nombreux : au cours des opérations de défécation le métal du réactif utilisé est complètement éliminé ; il n'est presque jamais nécessaire d'employer du sulfate de sodium pour obtenir une masse facilement pulvérisable ; la défécation n'amène pas la formation de sels solubles dans l'alcool. D'autre part, dans tous les cas où l'hétéroside se trouve à l'état de complexe tanoïdique, le rendement en hétéroside doit être amélioré, et les quantités de solvant employées doivent diminuer dans de fortes proportions. De plus, il n'y a pas à craindre comme avec l'emploi de la magnésie, cette dernière étant alcaline, soit des isomérisations (amygdaline en isoamygdaline par exemple), soit des saponifications (transformation du salicylate de méthyle en acide salicylique dans les hétérosides).

La méthode proposée a été appliquée à un certain nombre de plantes à contenu hétérosidique ; les résultats obtenus ont été exposés en suivant un plan identique à celui utilisé dans la première Partie de ce Travail. Dans beaucoup de cas, la matière première, plante ou liqueur extractive, a été la même que celle étudiée en employant la méthode plombique.

CHAPITRE II.

Essais sur les rameaux feuillus de Laurier de Portugal, *Cerasus lusitanica* Lois (1).

On a utilisé la liqueur extractive dont la préparation et les essais biochimiques ont été décrits dans la première Partie (2).

Des essais, pratiqués ainsi qu'il a été indiqué dans le Chapitre I (3), ont montré qu'il fallait employer 0 cm³,5 de solution aqueuse de sulfate ferrique à 30 g. p. 100 cm³ pour obtenir un filtrat incolore en opérant sur un cm³ de liqueur extractive diluée au quart.

OBTENTION D'UNE POUDRE DÉFÉQUÉE. — On a opéré sur 74 cm³,33 de solution extractive correspondant à 297 g.,32 (74,33 × 4) de rameaux feuillus de Laurier de Portugal. La solution extractive a été versée dans un mortier, on a ajouté la quantité déterminée de solution de sulfate ferrique : soit 148 cm³,66 (74,33 × 0,5 × 4). Le mélange a pris une teinte vert noirâtre, on a incorporé ensuite à ce dernier du carbonate de calcium, par petites portions, en mélangeant intimement. Il s'est produit une vive effervescence ; la masse boursoufflée s'est affaissée soudain quand on est arrivé à la neutralité ; le mélange a pris alors une consistance de pâte épaisse, de teinte franchement noire, on a ajouté encore quelques grammes de carbonate de calcium, il a été employé en gros 55 g. de carbonate de calcium ; finalement, on a incorporé au mélange 60 g. de sulfate de sodium effleuré. Deux jours après, la pâte déféquée étant suffisamment sèche, on l'a détachée du mortier, pulvérisée, étendue sur un papier et laissée à l'air. Après cinq jours, la masse avait perdu complè-

(1) R. LUNEAU. — Sur l'emploi de sels ferriques comme déféquants au cours de l'extraction de certains hétérosides ; *Journ. Pharm. et Chim.*, 1937, (8), **26**, 256.

(2) Voir page 174.

(3) Voir page 185.

tement son humidité, le poids ne variant plus d'un jour à l'autre ; on a obtenu finalement 216 g. de poudre gris cendré, représentant sensiblement 300 g., c'est-à-dire 1,3 fois $\left(\frac{300}{216}\right)$ son poids de rameaux feuillus de *Cerasus lusitanica*.

TRAITEMENT DE LA POUDRE DÉFÉQUÉE. — La poudre déféquée a été traitée cinq fois par 1.000 cm³ chaque fois d'ester acétique anhydre, à l'ébullition, pendant 20 minutes. Les cinq reprises, filtrées bouillantes, étaient à peine teintées, et donnaient respectivement les déviations polarimétriques suivantes : $\alpha = -12'$; $\alpha = -8'$; $\alpha = -10'$; $\alpha = -10'$; ($l = 2$). Chaque reprise a été concentrée jusqu'à début de trouble et transvasée dans un flacon. Après 30 minutes, les liqueurs concentrées se sont prises en gelée. Par addition ménagée d'eau (0 g.,20 pour 100 cm³) et amorçage, on a déterminé la cristallisation des produits pris en gelée, qui ont été recueillis par essorage. On a obtenu ainsi en totalité, 2 g.,053 de produit légèrement jaune, qui purifié par recristallisation dans 200 cm³ d'ester acétique légèrement aqueux (0 g.,20 d'eau pour 100 cm³) et en présence de noir animal a donné un gramme de lusitanocside pur, dont le pouvoir rotatoire déterminé en solution aqueuse a été trouvé

$[\alpha]_D = -74^{\circ}8$ ($p = 0$ g.,157 ; $V = 10$ cm³ ; $l = 2$; $\alpha = -2^{\circ}21'$)
valeur très rapprochée de celle donnée par M. HÉRISSEY pour le lusitanicoside $[\alpha]_D = -74^{\circ},5$.

CONCLUSIONS. — Dans cet essai relatif aux rameaux feuillus de Laurier de Portugal, il a été possible, par l'emploi d'une poudre déféquée ferrique, d'obtenir très facilement un gramme de lusitanicoside pur à partir de 300 g. de rameaux feuillus frais.

CHAPITRE III.

Essais sur l'*Aucuba japonica* L.

PARAGRAPHE I

Essai sur les fruits d'*Aucuba*.

Les fruits (1) récoltés au Boulay Morin (Eure), le 20 avril 1936, pesaient 85 g. La stabilisation et les épuisements ont été effectués avec 1.100 cm³ d'alcool à 83°. Par distillation des colatures on a obtenu finalement une liqueur aqueuse résiduelle, que l'on a étendue à 85 cm³ avec de l'eau distillée, et qui représentait 85 g. de fruits d'*Aucuba*.

Un essai a montré que 0 cm³,1 de solution aqueuse de sulfate ferrique à 50 g. p. 100 cm³ suffisait pour déféquer complètement un cm³ de solution extractive.

OBTENTION D'UNE POUDRE DÉFÉQUÉE. — On a opéré sur 84 cm³ de solution représentant 84 g. de fruits. On a mélangé dans l'ordre suivant :

Solution extractive	84 cm ³
Solution aqueuse de sulfate ferrique à 50 g. p. 100 cm ³ :	
$84 \times 0,1 = 8,4$	8 cm ³ ,40
Carbonate de calcium	12 g.
Sulfate de sodium effleuri	50 g.

Après dessiccation à l'air, on a obtenu 85 g. de poudre de couleur gomme gutte représentant sensiblement son poids de fruits d'*Aucuba*.

TRAITEMENT DE LA POUDRE DÉFÉQUÉE. — La poudre déféquée a été traitée à deux reprises par 1.000 cm³ chaque fois de mélange contenant pour 100 cm³ : ester acétique, 80 cm³ ; alcool à 82°, 20 cm³. Après une ébullition de 20 minutes, les liqueurs filtrées bouillantes, légèrement jaunes, ont été concentrées séparément. Au cours de l'opération, les liqueurs se

(1) Je dois la matière première de cet essai à l'obligeance inépuisable de M. HÉRISSEY.

sont troublées, puis la distillation étant poursuivie, elles se sont éclaircies, et un vernis s'est déposé sur la paroi des ballons ; les concentrations ont été arrêtées lorsqu'il ne restait plus que 200 cm³ environ de liqueur dans chaque ballon. Les liqueurs concentrées abandonnées au refroidissement ont été amorcées avec une trace d'*aucuboside*. Un jour après, le vernis déposé dans les ballons était envahi par un produit cristallisé. Après quelques jours, on a recueilli les produits, et obtenu ainsi, après lavage avec du mélange alcool ester acétique et de l'éther, un corps cristallisé souillé par un produit couleur marron, et pesant 3 g.,754 après exposition à l'air.

Le produit brut a été repris par 30 cm³ d'alcool à 92°, à chaud et en présence de noir animal ; on a filtré bouillant, lavé le ballon et le filtre avec 5 cm³ d'alcool à 92° bouillant. Après refroidissement et amorçage, la cristallisation a débuté. Le produit recueilli après quelques jours, lavé avec 5 cm³ d'alcool et de l'éther, pesait 0 g.,820 après exposition à l'air. Le pouvoir rotatoire déterminé en solution aqueuse a été trouvé

$$[\alpha]_D = -163^{\circ},8 \quad (p = 0 \text{ g.},1556 ; V = 10 \text{ cm}^3 ; l = 2 ; \alpha = -5^{\circ}6').$$

On avait donc affaire à de l'*aucuboside* pur hydraté.

CONCLUSIONS. — Dans cet essai concernant les fruits d'*Aucuba*, par l'emploi d'une poudre défectueuse ferrique, il a été obtenu 3 g.,754 d'*aucuboside* brut et 0 g.,820 d'*aucuboside* pur à partir de 84 g. de fruits ; ce qui donne les rendements respectifs suivants : 4 g.,469 et 0 g.,976 pour 100 g. de matières végétales fraîches.

PARAGRAPHE II.

Essai sur les rameaux feuillus d'*Aucuba*.

Les rameaux feuillus d'*Aucuba*, récoltés à Saint-Maur (Seine) le 30 septembre 1936, pesaient 845 g.. La stabilisation et les épuisements ont été effectués avec 5.000 cm³ d'alcool à 83°. Par distillation des colatures on a obtenu une liqueur aqueuse marron noir, ayant un volume de 252 cm³ après avoir été purifiée par agitation avec 250 cm³ d'éther employés en deux fois, et le solvant volatil ayant été chassé au bain-marie bouillant.

Des essais ont montré qu'il était nécessaire d'utiliser 0 cm³,3 de solution aqueuse de sulfate ferrique à 50 g. p. 100 cm³, pour déféquer complètement un cm³ de solution extractive. On a utilisé effectivement 0 cm³,33 de liqueur déféquante.

OBTENTION D'UNE POUDRE DÉFÉQUÉE. — On a opéré sur 250 cm³ de liqueur extractive, correspondant à 838 g. $\left(\frac{250 \times 845}{252}\right)$ de rameaux feuillus d'*Aucuba*, dont la défécation nécessitait 82 cm³,5 (250 $\times$ 0,33) de solution ferrique.

Les 250 cm³ de liqueur extractive ont été d'abord concentrés au bain-marie bouillant en présence de 5 g. de carbonate de calcium, jusqu'à obtention d'un sirop fluide ; ce dernier pesant 124 g. a été transvasé dans un mortier et la capsule où a été opérée la concentration a été lavée avec 20 cm³ d'eau. Après le refroidissement de la liqueur concentrée, on a mélangé dans l'ordre suivant :

Solution extractive concentrée.....	124 g. (+ 20 cm ³ d'eau)
Solution aqueuse de sulfate ferrique à 50 g. p. 100 cm ³	82 cm ³ ,5
Carbonate de calcium.....	50 g.
Sulfate de sodium effleuri.....	100 g.

Après dessiccation par exposition à l'air (6 jours), on a obtenu 263 g. de poudre de couleur gomme gutte, représentant 838 g., c'est-à-dire sensiblement 3 fois $\left(\frac{838}{263}\right)$ son poids de rameaux feuillus d'*Aucuba*.

TRAITEMENT DE LA POUDRE DÉFÉQUÉE. — La poudre déféquée a été épuisée à six reprises, à l'ébullition, par 1.000 cm³ chaque fois, de mélange contenant pour 100 cm³ : ester acétique, 80 cm³ ; alcool à 83°, 20 cm³. Chaque reprise filtrée bouillante, jaune, a été concentrée à trouble net, ce dernier correspondant au dépôt d'un vernis marron sur la paroi du ballon. Toutes les liqueurs concentrées ont donné par le refroidissement un produit cristallisé, souillé par une matière marron jaune. Les produits recueillis pesaient, après lavage avec le mélange alcool ester acétique et l'éther : 7 g.,575 ; 8 g.,260 ; 7 g.,382 ; 3 g.,555 ; 3 g.,014 ; 2 g.,370.

La totalité du produit brut (32 g.,156) a été traitée par 160 cm³ d'alcool à 92° à chaud ; la solution étant complète, on a ajouté 1 g.,50 de noir animal, maintenu à l'ébullition

encore quelques minutes ; la liqueur filtrée bouillante était jaune clair ; amorcée après refroidissement, la cristallisation a débuté immédiatement. Le produit a été recueilli trois jours après, puis lavé avec 10 cm³ d'alcool à 92° et 30 cm³ d'éther. On a obtenu finalement un produit parfaitement blanc et bien cristallisé, qui pesait 15 g.,820 après exposition à l'air.

La liqueur alcoolique séparée de l'aucuboside a été agitée avec 0 g.,50 de noir animal, filtrée, puis concentrée à 60 cm³ environ, après le refroidissement, on a amorcé. Le produit recueilli après quelques jours pesait 1 g.,570, après lavage avec 10 cm³ d'alcool à 92° et 20 cm³ d'éther, puis exposition à l'air.

On a donc isolé en totalité 17 g.,390 d'hétéroside, dont le pouvoir rotatoire déterminé en solution aqueuse a été trouvé $[\alpha]_D = -164^\circ$ ($p = 0$ g.,3392 ; $V = 20$ cm³ ; $l = 2$; $\alpha = -5^\circ 34'$)

L'hétéroside obtenu était donc de l'aucuboside. Il nous a semblé intéressant de connaître d'une façon approximative, la composition de la liqueur alcoolique provenant de la purification du produit brut à partir de la poudre ferrique. Dans ce but, la liqueur alcoolique a été distillée à fond, le résidu obtenu a été repris par l'eau distillée, on a obtenu 65 cm³ de liqueur marron foncé, dont 5 cm³ ont été dilués au cinquième avec de l'eau ; sur cette dernière solution, on a fait agir l'invertine. Les résultats consignés ci-dessous sont rapportés à 100 cm³ de liqueur non diluée.

Au départ :

Déviatiou (l = 2)	— 18°20'
Sucre réducteur (pour 100 cm ³)	1 g.,250

Après action de l'invertine :

Déviatiou	— 22°40'
Sucre réducteur	3 g.,870

L'action de l'invertine s'est traduite par un changement de rotation vers la gauche de 4°20' correspondant à la formation de 2 g.,620 de substance réductrice, ce qui conduit à un indice de réduction enzymolytique 604, semblable à celui du saccharose. 100 cm³ de solution étudiée, non diluée, contenaient donc entre autres substances, 1 g.,250 de matières réductrices, 2 g.,489 ($2,620 \times 0,95$) de saccharose et de l'aucuboside dont la teneur est difficile à calculer directement, ne connaissant pas le pouvoir rotatoire de la substance réduc-

trice au départ ; seule une hydrolyse par l'émulsine aurait conduit à une détermination exacte.

CONCLUSIONS. — Dans cet essai relatif aux rameaux feuillus d'*Aucuba*, par l'emploi d'une poudre déféquée ferrique, il a été possible d'obtenir très facilement 17 g.,390 d'aucuboside pur à partir de 838 g. de rameaux feuillus frais, soit un rendement au kilogramme de 20 g.,750.

CHAPITRE IV.

Essais sur les feuilles de Busserole, *Arctostaphylos Uva Ursi* Spreng.

Dans le Chapitre premier de la deuxième Partie de ce Travail, traitant des considérations sur l'emploi des sels ferriques comme déféquants au cours de l'extraction des hétérosides, j'ai indiqué que les sels de fer au maximum pourraient apparaître comme des réactifs destructeurs à l'égard de corps tels que les hétérosides et en particulier vis-à-vis des hétérosides possédant une fonction phénol libre (arbutoside par exemple). Mais, d'autre part, j'ai signalé que certains auteurs avaient montré que les hétérosides et le tanin de l'*Uva Ursi* se rencontrent dans les mêmes éléments cellulaires, à l'état de tanoïdes vraisemblablement, et que l'on devait trouver dans ce fait l'explication de l'emploi des grandes quantités de solvant, pour extraire les hétérosides de la poudre déféquée plombique préparée à partir d'une liqueur extractive obtenue avec les feuilles sèches de Busserole. Il était donc intéressant de chercher comment se comporte la méthode ferrique appliquée à l'extraction des hétérosides des feuilles d'*Uva Ursi*, afin de voir si son emploi permet d'obtenir l'arbutoside et même présente des avantages par rapport aux techniques d'extraction jusqu'ici proposées.

Les essais exposés dans ce Chapitre ont porté sur 200 g. de feuilles sèches provenant de la droguerie pharmaceutique.

Les feuilles broyées au moulin ont été épuisées à chaud avec 3.500 cm³ d'alcool à 80°. Par distillation en présence de carbonate de calcium, les colatures ont fourni un liquide aqueux résiduel marron foncé ; ce dernier a été transvasé avec le carbonate de calcium dans une éprouvette et additionné de 5 cm³ de toluène ; après deux jours de repos, la liqueur a été séparée du dépôt de carbonate de calcium et de chlorophylle. Finalement, on a obtenu 275 cm³ de liqueur aqueuse marron foncé, dont un cm³ était déféqué complètement par

0 cm³,2 de solution aqueuse de sulfate ferrique à 50 g. pour 100 cm³.

OBTENTION D'UNE POUDRE DÉFÉQUÉE. — On a opéré sur 270 cm³ de solution extractive représentant 196 g. $\left(\frac{200 \times 270}{275}\right)$ de feuilles sèches de Busserole.

On a mélangé dans l'ordre suivant :

Solution extractive	270 cm ³
Solution aqueuse de sulfate ferrique à 50 g. p. 100 cm ³ :	
$270 \times 0,2 = 54$	54 cm ³
Carbonate de calcium	60 g.
Sulfate de sodium effleuri	130 g.

Après dessiccation à l'air et pulvérisation, on a obtenu 300 g. de poudre gris ardoisé, de texture très fine, représentant 196 g., c'est-à-dire 0,6 fois $\left(\frac{196}{300}\right)$ environ son poids de feuilles sèches.

TRAITEMENT DE LA POUDRE DÉFÉQUÉE. — La poudre déféquée a été épuisée à l'ébullition, à cinq reprises, avec 1.000 cm³ d'ester acétique anhydre chaque fois. Chaque reprise filtrée bouillante, verdâtre, a été concentrée à trouble net et transvasée à chaud dans un flacon. Dans chaque flacon, un produit blanc, abondant, s'est déposé ; ce dernier examiné au microscope après quelques jours ne présentait qu'une organisation cristalline peu nette.

Tous les produits ont été recueillis et lavés avec de l'ester acétique et de l'éther. Après exposition à l'air, les produits pesaient, 1^{re} et 2^e reprise réunies : 4 g.,263 ; 3^e reprise : 1 g.,630 ; 4^e et 5^e reprise réunies : 2 g.,193. On a donc récolté en totalité 8 g.,086 de mélange hétérosidique brut.

Les liqueurs estéro acétiques séparées des hétérosides avaient un volume global de 400 cm³.

Le produit brut (8 g.,086) a été traité à chaud avec 770 cm³ d'ester acétique contenant 0 g.,20 d'eau pour 100 cm³. La solution étant complète, on a filtré et recueilli une liqueur à peine teintée dans laquelle la cristallisation a débuté immédiatement. Après quelques jours, on a récolté le produit et obtenu, après lavage et exposition à l'air, 6 g.,273 de produit parfaitement blanc et bien cristallisé.

La liqueur estéro acétique séparée du produit purifié, a été ajoutée aux 400 cm³ de liqueur séparée lors de la récolte du

mélange hétérosidique brut. La solution ainsi obtenue a été concentrée à 170 cm³ environ et transvasée à chaud dans un flacon. On a obtenu comme précédemment un produit blanc, non cristallisé, souillé par une faible quantité de matière verdâtre. Après traitement à chaud du produit brut avec 225 cm³ d'ester acétique légèrement aqueux, on a obtenu 0 g.,944 de produit parfaitement blanc.

On a donc récolté en totalité 7 g.,217 de produit hétérosidique pur à partir de 196 g. de feuilles sèches d'*Uva Ursi* : soit un rendement pour 100 g. de feuilles, de 3 g.,682 ; or on a vu dans la première Partie de ce Travail que le rendement n'avait été que de 1 g.,764, en utilisant une poudre déféquée plombique et en épuisant cette dernière par une quantité d'ester acétique ayant dépassé en totalité 8.000 cm³. Ce fait semble confirmer que les hétérosides de l'*Uva Ursi* se trouvent dans la plante à l'état de complexes tanoïdiques et que ceux-ci sont entraînés et non scindés lors de la défécation par le sous acétate de plomb.

Le pouvoir rotatoire du mélange déterminé en solution aqueuse a été trouvé

$$[\alpha]_D = -59^{\circ},4 \quad (\rho = 0 \text{ g.},230 ; V = 10 \text{ cm}^3 ; l = 2 ; \alpha = -2^{\circ}44')$$

La liqueur qui a été examinée au polarimètre, additionnée de perchlorure de fer officinal dilué au dixième, donnait une belle coloration bleue.

D'autre part, on a déterminé la teneur en eau du mélange hétérosidique.

0 g.,650 du produit a perdu 0 g.,039, soit 6 p. 100.

Le mélange étudié contenait donc de l'arbutoside ; il est bien évident que l'arbutoside et le méthylarbutoside anhydres ayant des pouvoirs rotatoires à peu près semblables, il était difficile de déterminer directement la composition centésimale du mélange. Toutefois, on doit remarquer que le pouvoir rotatoire ($-59^{\circ},4$) trouvé pour le mélange hétérosidique séché à l'air, et que la teneur en eau de ce dernier étant 6 p. 100, amènent à penser que le mélange est riche en arbutoside. En effet, M. HÉRISSEY (1) a trouvé pour l'arbutoside séché à l'air un pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = -59^{\circ},5$ et une teneur en eau de 5,72 p. 100 ; d'autre part, Em. BOURQUELOT et H. HÉ-

(1) H. HÉRISSEY. — Préparation de l'arbutine vraie ; *Journ. Pharm. et Chim.*, 1910, (7), **2**, 248.

RISSEY (1) ont indiqué que le méthylarbutoside cristallisé dans l'ester acétique aqueux était presque complètement anhydre ; dans ces conditions le méthylarbutoside séché à l'air possède un pouvoir rotatoire voisin de $-63^{\circ},4$, cette valeur étant celle correspondant au méthylarbutoside anhydre.

Ayant donc montré présomptivement, que le mélange hétérosidique devait être riche en arbutoside, il était nécessaire de déterminer la composition centésimale du mélange ; dans ce but, la méthode biochimique a été utilisée. En effet, on sait que l'arbutoside et le méthylarbutoside ont respectivement un indice de réduction enzymolytique, 700 et 326 ; or, si on fait agir l'émulsine sur une solution aqueuse contenant de l'arbutoside et du méthylarbutoside, on obtient un indice compris entre 700 et 326. On conçoit facilement que de cet indice on puisse déterminer la composition du mélange. Dans ce but, j'ai établi trois tableaux, dont deux concernent l'action de l'émulsine sur des solutions aqueuses pures de chacun des hétérosides et dont les teneurs en ces principes varient de 0 g.,1 à 1 g. p. 100 cm³. Le troisième tableau est constitué par la réunion des deux autres et correspond à l'action de l'émulsine sur une solution aqueuse dont les teneurs en arbutoside et méthylarbutoside sont complémentaires, la somme étant toujours égale à *un*.

Dans l'établissement des valeurs indiquées dans ces tableaux on a admis que les indices, en ce qui concerne les solutions pures restaient constants. De plus, la détermination de la quantité de substance réductrice (2) contenue dans la solution d'arbutoside a été faite en partant de l'équation $\frac{p}{\Delta} = 700$; *p* étant le poids de la substance réductrice exprimé en milligramme, et Δ représentant le changement de rotation vers la droite observé par l'action de l'émulsine.

(1) Em. BOURQUELOT et H. HÉRISSEY. — Sur l'arbutine et quelques-uns de ses dérivés, considérés au point de vue de leur pouvoir rotatoire et de leur dédoublement par l'émulsine ; *Journ. Pharm. et Chim.*, 1908, (6), **27**, 421.

(2) L'arbutoside hydrolysé donne en plus du glucose, de l'hydroquinone qui réduit la liqueur de Fehling.

Arbutoside.

Ce tableau se rapporte à l'arbutoside anhydre : $[\alpha]_D = 63^{\circ},5$;
P.M. = 272.

Teneur en hétéroside p. 100 cm ³ (en g.)	Dévi- ation arbutoside	Glucose (en g.)	Dévi- ation glucose	Corps réduc- teur après hydrolyse (en g.)	Retour à droite	Indice
1	— 1°270	0,6617	+ 0°694	1,3748	1°964	700
0,9	— 1°140	0,5955	+ 0°625	1,2376	1°768	»
0,8	— 1°016	0,5293	+ 0°555	1,0997	1°571	»
0,7	— 0°889	0,4631	+ 0°486	0,9625	1°375	»
0,6	— 0°762	0,3970	+ 0°416	0,8246	1°178	»
0,5	— 0°635	0,3308	+ 0°347	0,6874	0°982	»
0,4	— 0°508	0,2646	+ 0°277	0,5495	0°785	»
0,3	— 0°381	0,1985	+ 0°208	0,4123	0°589	»
0,2	— 0°254	0,1323	+ 0°138	0,2744	0°392	»
0,1	— 0°127	0,0661	+ 0°069	0,1372	0°196	»

Méthylarbutoside.

Ce tableau se rapporte au méthylarbutoside anhydre :
 $[\alpha]_D = -63^{\circ},4$; P.M. = 286.

Teneur en hétéroside p. 100 cm ³ (en g.)	Dévi- ation méthyl- arbutoside	Glucose (en g.)	Dévi- ation glucose	Retour à droite	Indice
1	— 1°268	0,6285	+ 0°660	1°928	326
0,9	— 1°141	0,5656	+ 0°594	1°735	»
0,8	— 1°014	0,5026	+ 0°528	1°542	»
0,7	— 0°887	0,4397	+ 0°462	1°349	»
0,6	— 0°760	0,3768	+ 0°396	1°156	»
0,5	— 0°634	0,3142	+ 0°330	0°964	»
0,4	— 0°507	0,2513	+ 0°264	0°771	»
0,3	— 0°380	0,1884	+ 0°198	0°578	»
0,2	— 0°253	0,1255	+ 0°132	0°385	»
0,1	— 0°126	0,0625	+ 0°066	0°192	»

Mélange arbutoside, méthylarbutoside.

Teneur en hétérosides p. 100 cm ³ (en g.)		Dévi- ation hétéro- sides	Dévi- ation à droite après hydrolyse	Retour à droite	Corps réducteur après hydrolyse (en g.)	Indices
arbutoside	méthyl- arbutoside					
1	0	— 1°270	+ 0°694	1°964	1,3748	700
0,9	0,1	— 1°269	+ 0°691	1°960	1,3001	663
0,8	0,2	— 1°269	+ 0°687	1°956	1,2252	626
0,7	0,3	— 1°269	+ 0°684	1°953	1,1509	589
0,6	0,4	— 1°269	+ 0°680	1°949	1,0759	552
0,5	0,5	— 1°269	+ 0°677	1°946	1,0016	514
0,4	0,6	— 1°269	+ 0°673	1°941	0,9263	477
0,3	0,7	— 1°268	+ 0°670	1°938	0,8520	440
0,2	0,8	— 1°268	+ 0°666	1°934	0,7770	402
0,1	0,9	— 1°268	+ 0°663	1°931	0,7028	363
0	1	— 1°268	+ 0°660	1°928	0,6285	326

Il ressort de l'examen de ce tableau qu'une variation de 10 p. 100 dans la teneur de l'un des constituants de la solution hydrolysée, se traduit par une variation de 37 unités en ce qui concerne l'indice de réduction enzymolytique.

Ayant les éléments pour déterminer la composition d'un mélange d'arbutoside et de méthylarbutoside, on a préparé une solution aqueuse contenant 0 g.,6075 pour 50 cm³ de produit hétérosidique, obtenu à partir des feuilles d'*Uva Ursi* ; ce dernier avait été préalablement desséché à l'étuve à 100° afin de déterminer sa teneur en eau. La solution ainsi préparée a été additionnée d'émulsine ; les résultats obtenus sont rapportés à 100 cm³ de liqueur :

Au départ :

Déviatiou (l = 2)	— 1°34'
Sucre réducteur (pour 100 cm ³).....	néant

Après action de l'émulsine (5 jours) :

Déviatiou	+ 46'
Sucre réducteur	1 g.,524

Il s'est donc produit par l'action de l'émulsine un changement de rotation vers la droite de 2°20' correspondant à la formation de 1 g.,524 de substance réductrice, ce qui conduit à un indice de réduction enzymolytique 653, donc très rapproché de celui de l'arbutoside, et en se reportant au tableau établi antérieurement, on déduit que le mélange étudié contenait 87,2 p. 100 d'arbutoside et 12,8 p. 100 de méthylarbutoside. Le mélange était donc très riche en arbutoside, ce qui confirme les présomptions découlant des considérations concernant le pouvoir rotatoire et la teneur en eau du mélange hétérosidique séché à l'air. De plus, le résultat trouvé montre que l'emploi du sulfate ferrique n'a pas été un obstacle quant à l'obtention d'un hétéroside à fonction phénol libre. Ce fait m'a amené à effectuer quelques essais ayant trait à l'action des sels ferriques sur l'arbutoside.

Une réaction colorée classique de l'arbutoside consiste à additionner une solution aqueuse d'arbutoside de perchlorure de fer officinal dilué au dixième, on obtient dans ces conditions une belle coloration bleue.

On a répété la même expérience en utilisant cette fois une solution aqueuse de sulfate ferrique à 5 g. p. 100 cm³, dans ce cas, on n'a obtenu qu'une teinte bleutée insignifiante.

Si, maintenant à une solution d'arbutoside on ajoute quel-

ques gouttes de solution aqueuse saturée de sulfate de sodium, et quelques gouttes de perchlorure de fer dilué, on n'obtient pas de coloration bleue.

De plus, si à une solution d'arbutoside additionnée de perchlorure de fer dilué, et donnant par conséquent une belle coloration bleue, on ajoute quelques gouttes de solution saturée de sulfate de sodium, la teinte bleue disparaît.

Il est à remarquer toutefois que la solution de sulfate ferrique donnait comme le perchlorure de fer une teinte violet bleu, ajoutée à une solution de salicylate de sodium ; et que, dans ce cas, la teinte obtenue avec le perchlorure de fer ne disparaissait pas par addition de sulfate de sodium.

On a tenu à signaler ces quelques faits qui justifient, momentanément l'action non perturbatrice du sulfate ferrique sur l'obtention de l'arbutoside par la méthode ferrique. Quant à l'explication même de l'influence des ions SO_4^{--} sur la coloration obtenue en faisant agir le perchlorure de fer sur l'arbutoside, je me propose d'en poursuivre l'étude ultérieurement.

CONCLUSIONS. — Au cours des essais relatifs à l'obtention du mélange hétérosidique contenu dans les feuilles d'*Uva Ursi*, par l'emploi d'une poudre déféquée ferrique, il a été possible d'isoler 7 g.,217 de mélange hétérosidique pur, de 196 g. de matière végétale sèche, soit avec un rendement de 3 g.,682 pour 100 g.

Dans ce même Chapitre on a établi un tableau permettant de déduire de l'indice de réduction enzymolytique, trouvé en faisant agir l'émulsine sur une solution aqueuse contenant de l'arbutoside et du méthylarbutoside, la composition centésimale du mélange hétérosidique en solution.

En ce qui concerne le produit obtenu par l'emploi d'une poudre déféquée ferrique, il contient 87,2 p. 100 d'arbutoside et 12,8 p. 100 de méthylarbutoside.

CHAPITRE V.

Essais sur les racines de Benoîte, *Geum urbanum* L.

Au cours d'essais effectués dans la première Partie de ce Travail, on a vu qu'il n'avait pas été possible d'obtenir, de *géoside* en partant de poudres déféquées plombiques. Dans ce Chapitre sont exposées les nouvelles tentatives d'obtention du *géoside* à partir des racines de Benoîte, en utilisant cette fois la méthode ferrique.

1.800 g. de racines et rhizomes ont été récoltés le 16 août 1937, à Saulieu (Côte d'Or). La stabilisation et les épuisements ont été réalisés avec 10.000 cm³ d'eau. La décoction ainsi préparée a été concentrée. On doit signaler toutefois que ces opérations ont été effectuées à la campagne; avec des moyens de fortune et que, de ce fait, la préparation de la liqueur extractive n'a pas été réalisée dans les conditions les plus favorables, surtout en ce qui concerne la concentration de la décoction ; au cours de celle-ci, une odeur très nette d'eugénol se dégageait.

Finalement, on a obtenu 1.350 cm³ de liqueur marron rouge foncé, dont un cm³ était déféqué complètement par 0 cm³,2 de solution aqueuse de sulfate ferrique à 50 g. p. 100 cm³. Pratiquement, on a utilisé 0 cm³,22 de solution ferrique.

1^{re} série d'essais.

OBTENTION D'UNE POUDRE DÉFÉQUÉE. — On a opéré sur 672 cm³,5, représentant la moitié du volume total de liqueur extractive restante, et correspondant à 896 g. $\left(\frac{1.800 \times 1.345}{1.350 \times 2} \right)$ de racines et rhizomes frais, dont la défécation nécessitait l'emploi de 148 cm³ (672,5 $\times$ 0,22).

La liqueur extractive a été d'abord concentrée au bain-marie bouillant en présence de carbonate de calcium ; finalement, on a obtenu 269 g. de sirop épais que l'on a versés dans un mortier ; la capsule où a été opérée la concentration a été lavée avec 20 cm³ d'eau. Après le refroidissement de la liqueur concentrée, on a mélangé dans l'ordre suivant :

Solution aqueuse concentrée	269 g. (+ 20 cm ³ d'eau)
Solution aqueuse de sulfate ferrique	
à 50 g. p. 100 cm ³	148 cm ³
Carbonate de calcium.....	100 g.

Après dessiccation à l'air (7 jours), et pulvérisation, on a obtenu 211 g. de poudre grise, de texture très fine, représentant 896 g., c'est-à-dire sensiblement 4 fois $\left(\frac{896}{221}\right)$ son poids de racines et rhizomes.

TRAITEMENT DE LA POUDRE DÉFÉQUÉE. — Un premier traitement de la poudre déféquée, avec 1.000 cm³ d'ester acétique anhydre, à l'ébullition, n'a abouti à aucun résultat satisfaisant.

Un deuxième traitement a été effectué cette fois avec 1.100 cm³ de mélange contenant pour 100 cm³ : ester acétique, 80 cm³ ; alcool à 83°, 20 cm³. Après une ébullition de 30 minutes, on a filtré à chaud et obtenu 1.000 cm³ de liqueur à peine teintée, que l'on a concentrés à trouble net ; le liquide concentré a été transvasé bouillant dans un flacon. Un jour après, il y avait un vernis incolore, adhérent à la paroi du récipient, et un produit gélatineux était en suspension dans la liqueur. Le vernis a été détaché avec un agitateur. Finalement, tous les produits se sont rassemblés au fond du flacon ; une parcelle du mélange a été examinée au microscope, il n'y avait aucune organisation cristalline. Le produit se trouvant sur la lame a été additionné d'une goutte d'acide sulfurique et d'une goutte d'eau ; après un léger chauffage, une odeur nette d'eugénol s'est dégagée.

Une troisième reprise de la poudre déféquée a été effectuée avec 1.000 cm³ de mélange alcool ester acétique. Après concentration de la liqueur filtrée bouillante, on a obtenu, comme précédemment, un produit gélatineux et un vernis.

Les produits ont été recueillis et on a récolté ainsi un produit blanc, qui lavé avec de l'éther (desséché sur du sulfate de sodium effleuré) s'est transformé en un corps jaunâtre ayant la consistance d'un extrait qui adhérerait au papier sur

lequel avait lieu la filtration. Une parcelle de l'extrait dissoute dans un peu d'eau et chauffée avec de l'acide sulfurique dilué dégageait une odeur nette d'eugénol : on pouvait donc conclure à la présence de géoside dans l'extrait expérimenté. Le papier sur lequel se trouvait l'extrait, a été coupé en petits morceaux que l'on a mis dans un ballon et traités à l'ébullition avec 20 cm³ de mélange contenant pour 100 cm³ : ester acétique saturé d'eau, 95 cm³ ; alcool à 92°, 5 cm³. L'ébullition a été maintenue jusqu'à ce que le liquide se trouble, puis on a transvasé la liqueur bouillante dans un tube à essai, des flocons se sont déposés par le refroidissement, et après 24 heures, un produit cristallisé s'était formé. Un deuxième traitement effectué dans les mêmes conditions que précédemment, a conduit à l'obtention d'une nouvelle quantité de produit cristallisé. On a obtenu finalement, après récolte et lavage, 0 g.,180 de corps bien cristallisé, très légèrement souillé par une matière jaunâtre. Une parcelle du produit chauffée avec de l'acide sulfurique dilué, dégageait une odeur nette d'eugénol.

D'autre part, la recherche des pentoses dans le corps obtenu, par l'acide chlorhydrique et l'orcine, selon les prescriptions de M. HÉRISSEY et J. CHEYMOL (1) a donné un résultat positif très net.

2^e série d'essais.

Une deuxième série d'essais a été effectuée en opérant sur 550 cm³ de liqueur extractive correspond à 733 g. $\left(\frac{1.800 \times 550}{1.350} \right)$ de racines de Benoîte.

On a mélangé dans l'ordre suivant :

Solution extractive	500 cm ³
Solution aqueuse de sulfate ferrique à 50 g. p. 100 cm ³ (550 × 0,22)	121 cm ³
Carbonate de calcium	60 g.

Après dessiccation à l'air libre et pulvérisation, on a obtenu 175 g. de poudre de couleur rouge brun, correspondant à 733 g., c'est-à-dire à 4 fois $\left(\frac{733}{175} \right)$ environ son poids de racines de Benoîte.

(1) H. HÉRISSEY et J. CHEYMOL. — Extraction et propriétés de la géïne, glucoside générateur d'eugénol, contenu dans le *Geum urbanum* L. ; *Bull. Soc. Chim. biol.*, 1925, **7**, 499.

TRAITEMENT DE LA POUDRE DÉFÉQUÉE. — La totalité de la poudre déféquée a été traitée avec 1.000 cm³ de mélange contenant pour 100 cm³ : ester acétique, 80 cm³ ; alcool à 83°, 20 cm³. Après 30 minutes d'ébullition, on a filtré à chaud et obtenu 950 cm³ de liqueur jaunâtre, légèrement lévogyre $\alpha = -3'$ ($l = 2$). Le liquide a été concentré à trouble net et transvasé dans un flacon. Le refroidissement a accentué le trouble ; après quelques heures, la liqueur s'était éclaircie, et un produit à consistance de gelée l'envahissait ; on a amorcé alors avec du géoside ; après 24 heures, aucun changement ne s'était produit, on a recueilli le corps, de consistance molle (ce dernier était hygroscopique), qui a été mis immédiatement dans un ballon, et repris à chaud avec 20 cm³ de mélange : ester acétique saturé d'eau, 19 cm³ ; alcool à 92°, 1 cm³ ; l'ébullition a été maintenue jusqu'à ce que la liqueur se trouble ; à ce moment, on a ajouté 0 g.,10 de noir animal, et on a fait bouillir encore quelques minutes, puis filtré dans un tube à essai ; le filtrat, incolore, a laissé déposer immédiatement un produit cristallisé.

Un deuxième traitement de la poudre déféquée a été effectué avec 1.000 cm³ de mélange alcool ester acétique. La reprise filtrée à chaud et traitée comme précédemment a conduit à l'obtention d'un produit cristallisé.

Les produits obtenus au cours de ces deux traitements ont été récoltés ; on a recueilli finalement, après lavage et exposition à l'air, 0 g.,130 de produit parfaitement blanc et d'aspect soyeux, dont une parcelle traitée à chaud par l'acide sulfurique dilué dégageait une odeur nette d'eugénol.

CONCLUSIONS. — Au cours des essais concernant les racines de Benoîte, il a été possible, par l'emploi de poudres déféquées ferriques, d'obtenir facilement : dans un cas 0 g.,180 de géoside à partir de 896 g. de racines, et dans l'autre cas 0 g.,130 de géoside à partir de 733 g. de racines. Ce qui conduit aux rendements suivants par kilogramme de racines fraîches de Benoîte : 0 g.,200 et 0 g.,170.

CHAPITRE VI.

Essais sur la Reine des Prés.

Dans la première Partie de ce Travail, l'Ulmaire a été étudiée, en vue de l'obtention, par l'emploi de poudres déféquées plombiques, du monotropitoside et de l'hétéroside à aldéhyde salicylique, à partir des inflorescences en boutons et des tiges foliées. Les résultats obtenus, en ce qui concerne l'extraction des hétérosides, n'ayant pas été satisfaisants, le problème a été repris, en utilisant cette fois, la méthode ferrique.

PARAGRAPHE I.

Dosage de l'aldéhyde salicylique.

Dans ce Chapitre concernant les inflorescences en boutons et les tiges foliées de Reine des Prés, le but poursuivi — qui n'a d'ailleurs pas été atteint —, était d'obtenir, si possible, à côté du monotropitoside, l'hétéroside générateur d'aldéhyde salicylique ; il était donc nécessaire de posséder une méthode simple et rapide, permettant, ayant un mélange hétérosidique, de doser l'aldéhyde salicylique dans les produits résultants de l'hydrolyse de ce mélange.

Primitivement, les auteurs ayant effectué des recherches sur l'essence de *Spiræa Ulmaria*, ont isolé l'aldéhyde salicylique de cette dernière en combinant l'aldéhyde à un sel de cuivre ; la combinaison cuprique, peu soluble dans l'alcool et dans l'eau, était recueillie et distillée en présence d'acide phosphorique, l'aldéhyde salicylique obtenu était identifié par ses caractéristiques physiques et chimiques.

Ce procédé, à première vue, manque de sensibilité, et ne se prête pas à un dosage.

Sur les conseils de M. HÉRISSEY, la méthode exposée dans ce paragraphe est calquée sur celle imaginée par ce dernier (1)

(1) H. HÉRISSEY. — Sur le dosage de petites quantités d'aldéhyde benzoinique ; *Journ. Pharm. et Chim.*, 1906, (6), **23**, 60.

pour doser de petites quantités d'aldéhyde benzoïque, et basée sur le fait que l'aldéhyde salicylique donne, comme l'aldéhyde benzoïque, une phénylhydrazone insoluble dans l'eau. On a donc l'équation :



D'après cette équation, on voit qu'il suffit de multiplier le poids de la phénylhydrazone par le coefficient $0,5754 \left(\frac{122}{212} \right)$ pour en déduire la quantité d'aldéhyde salicylique entrée en combinaison.

La composition de la solution de phénylhydrazine utilisée par M. HÉRISSEY pour préparer la phénylhydrazone de l'aldéhyde benzoïque était la suivante :

Phénylhydrazine fraîchement redistillée	1 cm ³
Acide acétique cristallisable	0 cm ³ ,5
Eau distillée Q. s. p.	100 cm ³

Au moment de l'emploi, la solution était agitée énergiquement, et filtrée sur deux filtres mouillés. Pour préparer la phénylhydrazone, il suffisait d'ajouter à une solution aqueuse d'aldéhyde benzoïque, son volume de solution de phénylhydrazine filtrée, d'agiter et de porter 20 minutes au bain-marie bouillant ; après refroidissement, la phénylhydrazone était recueillie, lavée, séchée et pesée, du poids de la phénylhydrazone, on déduisait la quantité d'aldéhyde benzoïque.

Avant d'appliquer cette méthode au dosage de l'aldéhyde salicylique, on a effectué un certain nombre d'essais dans le but de connaître quelle fraction il était nécessaire de recueillir pour obtenir, par distillation, la totalité de l'aldéhyde salicylique contenu dans une liqueur aqueuse. L'emploi de la distillation était indispensable, les liqueurs étudiées ultérieurement étant susceptibles d'avoir une composition complexe (mélange hétérosidique ayant subi une hydrolyse fermentaire, liqueur extractive, etc.), un dosage direct était impossible.

Les essais de distillation ont été effectués en partant d'une suspension aqueuse d'aldéhyde salicylique (celui-ci étant peu soluble dans l'eau), ainsi composée :

Aldéhyde salicylique	0 cm ³ ,50
Eau Q. s. p.	100 cm ³

Cette suspension contenait environ 0 g.,584 d'aldéhyde, la densité de ce dernier étant $d = 1,169$. Au moment de l'emploi,

la suspension était agitée énergiquement, et on en prélevait rapidement le volume voulu.

Deux cm^3 de la suspension additionnés de deux gouttes de perchlorure de fer officinal dilué au dixième donnaient une teinte violette, intense.

ESSAI I. — Dans un ballon d'une capacité de 1.000 cm^3 , relié à un réfrigérant vertical par un tube légèrement incliné, coudé deux fois, on a mesuré 10 cm^3 de la suspension d'aldéhyde et complété à 750 cm^3 avec de l'eau, puis on a distillé lentement. Toutes les fractions de distillat de 10 cm^3 étaient additionnées de deux gouttes de perchlorure de fer dilué. Les colorations obtenues avec les premières fractions étaient intenses. 250 cm^3 de distillat ayant été recueillis, les autres fractions ne donnaient plus qu'une teinte très faible avec le perchlorure de fer dilué, teinte, dont l'intensité ne variait plus d'une fraction à l'autre.

ESSAI II. — On a répété l'expérience précédente, en utilisant cette fois 20 cm^3 de la suspension. Il a fallu distiller 500 cm^3 , pour que le distillat recueilli par la suite donne une coloration très faible au perchlorure de fer.

ESSAI III. — On a utilisé 30 cm^3 de la suspension d'aldéhyde. Comme précédemment, il a fallu distiller 500 cm^3 de liquide.

Les mêmes expériences ont été effectuées, en utilisant une suspension aqueuse de *salicylate de méthyle* contenant pour 100 cm^3 , $0\text{ cm}^3,5$ de salicylate. Pour obtenir des distillats ne donnant aucune coloration avec le perchlorure de fer, il a fallu recueillir respectivement 84 cm^3 , 100 cm^3 et 124 cm^3 .

Les expériences ont été répétées en partant de mélanges contenant volumes égaux de suspension aqueuse d'aldéhyde salicylique et de salicylate de méthyle. Les résultats obtenus correspondent à ceux obtenus avec la suspension d'aldéhyde salicylique seule. Le salicylate de méthyle n'amène donc pas de changement dans la distillation de l'aldéhyde.

ESSAI IV. — Considérant le fait, que lors de la distillation de la solution aqueuse d'aldéhyde salicylique on obtenait un distillat ne donnant jamais une coloration nulle avec le perchlorure de fer dilué, il était intéressant de voir comment ce fait se traduisait, en utilisant, à la place du perchlorure de fer dilué, la solution de phénylhydrazine, dont la composition a été donnée au début de ce paragraphe. On a donc effectué à

nouveau l'essai I. Toutes les fractions de 10 cm³ de distillat étaient additionnées de leur volume de solution de phénylhydrazine filtrée. On a obtenu ainsi, dans les mélanges, des louches intenses, se résolvant après quelques minutes en un précipité, qui examiné au microscope était cristallisé ; la formation de ce précipité était consécutive à l'éclaircissement de la liqueur. Les portions prélevées après avoir recueilli 250 cm³ de distillat, ne donnaient plus qu'un faible louche avec la solution de phénylhydrazine, louche ayant la même intensité pour toutes les fractions, et ne se résolvant pas en un précipité cristallisé, même après plusieurs heures ; les teneurs de ces fractions en aldéhyde devaient donc être très faibles.

PRÉPARATION DE LA PHÉNYLHYDRAZONE DE L'ALDÉHYDE SALICYLIQUE. — Au cours des expériences concernant l'obtention de la phénylhydrazone, on a utilisé une solution aqueuse saturée d'aldéhyde salicylique, et filtrée sur deux filtres mouillés. Les premières parties du filtrat ont été rejetées afin de ne pas avoir une dilution apportée par l'eau des filtres (1). En ce qui concerne la préparation de la phénylhydrazone, on a cherché à voir s'il y avait lieu de préparer cette combinaison à froid ou à chaud.

a) *Préparation de la phénylhydrazone à froid.* — Dans un ballon, on a versé 100 cm³ de solution saturée d'aldéhyde salicylique filtrée et 100 cm³ de solution de phénylhydrazine filtrée, un louche intense s'est formé, on a bouché le ballon et abandonné le mélange au repos. Après 24 heures on a examiné le contenu du ballon : un produit blanc s'était rassemblé au fond du récipient, et à la surface du liquide se trouvait une mince pellicule de produit jaune, provenant certainement de l'oxydation de la phénylhydrazine. On a recueilli le tout sur deux filtres équilibrés (2), puis on a lavé le ballon, les filtres et leur contenu, avec 100 cm³ d'eau froide. Les filtres et la phénylhydrazone ont été mis dans le vide sulfurique pendant 48 heures, puis on a terminé la dessiccation à l'étuve à 100° pendant deux heures. Finalement, on a obtenu 0 g.,742 de phénylhydrazone blanc jaunâtre, correspondant à 0 g.,4269 (0,742 $\times$ 0,5754) d'aldéhyde salicylique.

(1) J'insiste sur ce fait, voulant déduire des expériences qui suivent, l'ordre de grandeur de la solubilité de l'aldéhyde salicylique dans l'eau.

(2) Le filtrat précipitait encore par addition de la solution d'aldéhyde.

b) *Préparation de la phénylhydrazone à chaud.* — On a opéré comme précédemment. Mais dans le cas présent, le ballon où les solutions ont été mélangées a été obturé avec un bouchon muni d'un tube effilé, et le tout a été mis au bain-marie bouillant, des flocons se sont formés rapidement après vingt minutes, la liqueur est devenue absolument limpide, on a scellé le tube effilé et abandonné le mélange au repos. Après 24 heures la phénylhydrazone s'était rassemblée à la surface de la liqueur, elle a été recueillie et traitée exactement comme précédemment : on a obtenu ainsi 0 g.,750 de phénylhydrazone ayant une couleur jaune et représentant 0 g.,4315 ($0,750 \times 0,5754$) d'aldéhyde.

En admettant que 0 g.,750 soit la valeur exacte, en préparant la phénylhydrazone à froid, on a commis une erreur relative, en moins, de 1,06 p. 100 $\left(\frac{750 - 742}{750} \times 100 \right)$; si on admet maintenant que 0 g.,742 soit la valeur exacte, en préparant la phénylhydrazone à chaud, on a commis une erreur relative, en plus, de 1,07 p. 100 $\left(\frac{750 - 742}{742} \times 100 \right)$. On peut conclure de ces valeurs que les résultats obtenus sont sensiblement identiques que l'on opère à froid ou que l'on opère à chaud.

ESSAIS SUR DES SOLUTIONS D'ALDÉHYDE SALICYLIQUE DE CONCENTRATIONS VARIÉES. — Dans ces essais, on a utilisé pour la préparation de solutions plus diluées, la solution saturée d'aldéhyde salicylique, employée précédemment :

Dans deux ballons, on a mélangé :

1 ^{er} ballon	{	Solution d'aldéhyde	50 cm ³
		Eau distillée	50 cm ³
		Solution de phénylhydrazine	100 cm ³
2 ^e ballon	{	Solution d'aldéhyde	100 cm ³
		Solution de phénylhydrazine	100 cm ³

Les ballons ont été obturés avec des bouchons munis d'un tube effilé. Les ballons ont été mis au bain-marie bouillant pendant 20 minutes, puis les tubes ont été scellés. Après 24 heures on a recueilli les phénylhydrazones, en opérant comme dans les essais sur la préparation de la phénylhydrazone. On a obtenu finalement 0 g.,367 et 0 g.,747 de phénylhydrazone.

En ce qui concerne le premier résultat, on a commis une

erreur relative, en moins, par rapport au deuxième résultat de 1,7 p. 100 $\left(-\frac{747 - (0,367 \times 2)}{747} \times 100 \right)$. Les résultats obtenus sont donc bons.

Ayant montré que les résultats obtenus en préparant la phénylhydrazone à froid ou à chaud étaient identiques aux erreurs d'expérience près, puis ayant constaté que les essais de proportionnalité étaient satisfaisants, il fallait déterminer la précision que l'on pouvait obtenir avec cette méthode en partant d'une liqueur aqueuse contenant une quantité déterminée d'aldéhyde salicylique, et en distillant cette solution. Pour obtenir cette quantité précise d'aldéhyde salicylique, on a utilisé l'*hélcoside*, qui hydrolysé par l'émulsine, se dédouble en donnant du glucose et de l'aldéhyde salicylique.

Préparation de l'hélcoside.

La préparation de l'hélcoside, indiquée dans beaucoup d'ouvrages, consiste à traiter le salicoside par l'acide nitrique dilué ($d = 1,19$) dans un vase ouvert ; il y a oxydation de la fonction alcool du salicoside, et formation de l'hétéroside de l'aldéhyde salicylique. Dans le dictionnaire de Chimie de WURTZ, on a trouvé un mode opératoire que l'on a suivi exactement. On a mélangé 5 g. de salicoside réduit en poudre fine avec 50 g. d'acide azotique à 20° Baumé. On a agité de temps en temps, puis on a abandonné le mélange à lui-même dans une éprouvette non bouchée. Après 24 heures la solution était complète, et un liquide jaune s'était formé répandant l'odeur d'aldéhyde salicylique. Le liquide s'est pris bientôt en une masse cristalline, que l'on a recueillie et lavée à l'eau froide. Le produit obtenu était soluble dans l'éther, hydrolysé, il ne dégagait pas d'odeur d'aldéhyde salicylique ; le produit se dissolvait dans l'eau à chaud, la solution obtenue avait une couleur jaune intense, et donnait une teinte rouge sang, par addition de perchlorure de fer dilué au dixième ; par le refroidissement, la solution aqueuse recristallisait. La solution aqueuse préparée alors à chaud en présence de carbonate de calcium, puis filtrée, avait une belle couleur jaune, mais ne recristallisait pas par refroidissement. Tous ces faits indiquent que l'on avait obtenu de l'*acide nitrosalicylique* et non de l'hélcoside.

En présence de ce résultat peu satisfaisant, on s'est reporté

aux travaux de PIRIA (1) concernant la préparation de l'hélicoside ; cet auteur est arrivé à cette conclusion qu'il faut utiliser, pour préparer l'hélicoside, de l'acide azotique contenant des traces d'hypoazotide (peroxyde d'azote), et d'autre part, qu'il faut éviter l'accumulation de l'hypoazotide, ce dernier conduisant à une oxydation trop poussée par un contact trop prolongé, et par suite à l'obtention d'acide nitrosalicylique ; de ce fait, PIRIA recommande d'opérer, *non pas seulement dans un vase ouvert, mais dans des soucoupes*, de façon à ce que la hauteur du mélange acide azotique, salicoside, ne dépasse pas un centimètre, un centimètre et demi.

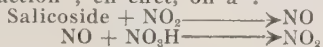
Le mode opératoire donné par l'auteur est le suivant : Dans une soucoupe, on mélange 10 g. de salicoside finement pulvérisé et 80 g. d'acide nitrique à 20° Baumé contenant quelques milligrammes de tournure de cuivre (2) ; après deux heures, pendant lesquelles on agite le mélange de temps à autre, le salicoside est dissous, et l'hélicoside commence à cristalliser. Cinq heures après le début de la mise en préparation l'opération est terminée, et le mélange a la consistance d'une bouillie épaisse ; d'après PIRIA, on recueille, lave à l'eau et sèche entre deux feuilles de papier buvard.

En utilisant ces données, on a préparé de l'hélicoside de la façon suivante : on a mélangé dans un couvercle de boîte de Pétri, 5 g. de salicoside, et 40 g. d'acide azotique à 20° Baumé additionnés d'une trace de tournure de cuivre. Après deux heures, pendant lesquelles on a agité le mélange toutes les dix minutes, la solution du salicoside était complète. Après cinq heures, le mélange avait une consistance de bouillie épaisse. On a recueilli le produit sur un büchner ; après lavage à l'eau et dessiccation dans le vide sulfurique, pendant 48 heures, on a obtenu 8 g. de produit blanc, cristallisé, en partant de 20 g. de salicoside, c'est-à-dire en opérant dans quatre couvercles de boîte de Pétri.

Afin d'obtenir un produit aussi pur que possible, on a dissous le corps dans 80 cm³ d'eau à chaud, en présence de 2 g. de carbonate de calcium (afin d'éliminer l'acide nitrosalicylique, le nitrosalicylate de calcium étant soluble dans l'eau

(1) PIRIA. — Ueber das Salicin ; *Ann. der Chim. und Pharm.*, 1845, 56, 64.

(2) Le cuivre amène la formation de traces de peroxyde d'azote qui amorcent la réaction ; en effet, on a :



froide) ; on a filtré bouillant, la liqueur avait une teinte jaune ; par refroidissement, le liquide s'est pris en masse, on a recueilli le produit après 24 heures, puis on l'a lavé à plusieurs reprises avec de l'eau, jusqu'à obtention d'un liquide de lavage incolore. Finalement le produit a été séché dans le vide sulfurique, on a obtenu ainsi 2 g.,428 d'hélicoside, donnant par l'hydrolyse une odeur nette d'aldéhyde salicylique.

L'hélicoside ainsi préparé a été abandonné à l'air pendant plusieurs jours, puis utilisé pour les déterminations conduites en vue d'étudier la précision de la méthode exposée dans ce paragraphe. Il s'agit évidemment d'hélicoside cristallisé avec une molécule d'eau, ainsi que l'a indiqué G. TANRET (1) dans un travail où il employait le même hétéroside.

On a préparé une solution aqueuse contenant 1 g.,523 d'hélicoside pour 200 cm³ ; elle donnait une déviation polarimétrique $\alpha = -55'$ ($l = 2$) ce qui conduit à un pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = -60^\circ,1$. La solution a été additionnée d'un gramme d'émulsine, trois jours après on a effectué les dosages sur la liqueur hydrolysée ; cette dernière dégageait une odeur très nette d'aldéhyde salicylique. La lecture polarimétrique, et le dosage des corps réducteurs ont été pratiqués sur la liqueur déféquée par le réactif de Courtonne. Les valeurs consignées ci-dessous, sont rapportées à 200 cm³ de solution primitive.

Déviation ($l = 2$)	+ 28'
Sucre réducteur	0 g.,932

Il s'est donc produit par l'action de l'émulsine un changement de rotation vers la droite de $1^\circ 23'$ ($55 + 28$) correspondant à la formation de 0 g.,932 de substance réductrice dans 200 cm³ de liqueur, soit 0 g.,466 $\left(\frac{932}{2}\right)$ dans 100 cm³, ce qui conduit à un indice de réduction enzymolytique 336.

Théoriquement, on aurait dû trouver (le poids moléculaire de l'hélicoside hydraté étant 302 ($284 + 18$)) les résultats suivants :

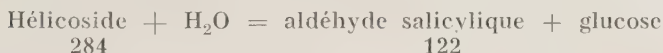
Déviation	+ 28' $\left(\frac{52,5 \times 2 \times 0,907}{200}\right)$
Sucre réducteur	0 g.,907 $\left(\frac{180 \times 1,523}{302}\right)$

Les résultats expérimentaux montrent que l'hélicoside uti-

(1) G. TANRET. — Sur les vitesses d'hydrolyse comparées de quelques glucosides sous l'influence des rayons ultra-violets, des acides dilués et des diastases ; *Bull. Soc. Chim. biol.*, 1936, **18**, 1344.

lisé était bien de l'hélicoside cristallisé avec une molécule d'eau.

D'après l'équation :



la solution hydrolysée contenait donc 0 g.,6152 $\left(\frac{1,523 \times 122}{248 + 18} \right)$ d'aldéhyde salicylique pour 200 cm³.

ESSAI I. — Dans un ballon, on a mesuré 40 cm³ de la solution hydrolysée, correspondant à 0 g.,1230 $\left(\frac{0,6152}{5} \right)$ d'aldéhyde salicylique, on a complété à 750 cm³ avec de l'eau, puis on a distillé et recueilli 250 cm³ de liquide (la liqueur qui passait après, ne donnait plus qu'un très faible louche avec la phénylhydrazine), auxquels on a ajouté 250 cm³ de solution aqueuse de phénylhydrazine, le ballon, où le mélange a été effectué, a été obturé avec un bouchon muni d'un tube effilé, puis le tout a été mis au bain-marie bouillant pendant vingt minutes, enfin on a scellé le tube effilé. Deux jours après, la phénylhydrazone a été recueillie sur deux filtres équilibrés, et lavée avec 60 cm³ d'eau ; après dessiccation dans le vide sulfurique et dans l'étuve à 100°, la phénylhydrazone pesait 0 g.,221, correspondant à 0 g.,1271 $(0,221 \times 0,5754)$ d'aldéhyde salicylique. L'erreur par excès était de 3,3 p. 100 $\left(\frac{127,1}{123} - \frac{123}{123} \times 100 \right)$

ESSAI II. — On a opéré sur le même volume de solution d'hélicoside hydrolysée que celui utilisé dans l'expérience précédente ; mais cette fois, les 40 cm³ de liqueur ont été étendus à 170 cm³ avec de l'eau. On a recueilli 85 cm³ de distillat auxquels on a ajouté 85 cm³ de solution de phénylhydrazine. Finalement, on a obtenu 0 g.,205 de phénylhydrazone correspondant à 0 g.,1179 $(0,205 \times 0,5754)$ d'aldéhyde salicylique. L'erreur relative par défaut était de 4,1 p. 100 $\left(\frac{123 - 117,9}{123} \times 100 \right)$ provenant certainement de ce que l'appareil distillatoire avait des dimensions par trop considérables : il s'en est suivi que les différentes parties de l'appareil n'ont pas été complètement lavées par le liquide distillé. Il ressort de cette expérience, qu'il est nécessaire de diluer suffisamment la liqueur étudiée de façon à recueillir un volume assez grand de distillat.

CONCLUSIONS. — D'après les essais exposés dans ce paragraphe, on voit qu'il est possible de doser l'aldéhyde salicylique en le combinant à la phénylhydrazine, avec une erreur de l'ordre de 3 p. 100, en effectuant une distillation préalable de la liqueur étudiée.

PARAGRAPHE II.

Inflorescences en boutons et sommités de Reine des Prés. — Récolte du 3 juin 1936.

La préparation de la liqueur extractive utilisée dans cet essai a été décrite dans la première Partie (1).

Des essais ont montré qu'un centimètre cube de solution extractive était déféqué complètement par 0 cm³,3 de solution aqueuse de sulfate ferrique à 50 g. p. 100 cm³.

OBTENTION D'UNE POUDRE DÉFÉQUÉE. — On a opéré sur 1.145 cm³ de solution extractive correspondant sensiblement à 2.235 g. $\left(\frac{3.647 \times 1.145}{1.870} \right)$ d'inflorescences et tiges foliées dont la défécation nécessitait l'emploi de 343 cm³,5 de solution aqueuse de sulfate ferrique à 50 g. p. 100 cm³.

La liqueur extractive a été d'abord évaporée en présence de 10 g. de carbonate de calcium, jusqu'à obtention d'un sirop fluide, celui-ci pesait 368 g. ; on l'a transvasé dans un mortier, puis la capsule où a été opérée la concentration a été lavée avec 100 cm³ d'eau.

Après le refroidissement complet du sirop, on a mélangé dans l'ordre suivant :

Solution extractive concentrée	368 g. (+ 100 cm ³ d'eau)
Solution aqueuse de sulfate ferrique	
à 50 g. p. 100 cm ³	343 cm ³
Carbonate de calcium : 113 + 10 . . .	123 g.

Après dessiccation par exposition de la masse à l'air jusqu'à poids constant, ce qui a demandé sept jours, on a obtenu par pulvérisation, 572 g. de poudre gris cendré, de texture très fine, correspondant à 2.235 g., c'est-à-dire à 3,9 fois $\left(\frac{2.235}{572} \right)$ son poids d'inflorescences et de sommités fraîches.

(1) Voir page 169.

TRAITEMENT DE LA POUDRE DÉFÉQUÉE. — Le traitement a été effectué en utilisant d'abord l'ester acétique anhydre, puis l'ester acétique additionné d'alcool.

1) *Par l'ester acétique anhydre.* — Un premier traitement de la poudre déféquée a été pratiqué avec 2.200 cm³ d'ester acétique anhydre, à l'ébullition, pendant 30 minutes. Après un repos de 24 heures, on a filtré et obtenu 1.950 cm³ de liqueur à peine teintée, ne donnant aucune déviation polarimétrique ($l = 2$). La totalité de la liqueur a été concentrée à 15 cm³ environ sans apparition de trouble. On l'a transvasée bouillante dans un tube à essai ; par le refroidissement la liqueur s'est troublée, on a alors ajouté de l'eau goutte à goutte, en agitant énergiquement à chaque fois, à la deuxième goutte un produit poisseux s'étant déposé sur la paroi du tube, on a frotté la paroi avec un agitateur, en un endroit ; un jour après, l'endroit frotté avait blanchi et le produit poisseux avait changé d'aspect ; par simple agitation, le tout s'est mis en suspension dans la liqueur.

Deux autres reprises de la poudre déféquée ont été effectuées avec 2.000 cm³ d'ester acétique anhydre chaque fois. Les liqueurs filtrées, traitées dans les mêmes conditions que précédemment, ont donné encore de très faibles quantités de produit microcristallin.

Finalement, on a recueilli quelques centigrammes de produit blanc, que l'on a caractérisé comme étant du monotropitoside, car traité par l'acide sulfurique concentré, une odeur très nette de salicylate de méthyle s'est dégagée.

2) *Par l'ester acétique additionné d'alcool.* — On a utilisé, pour le traitement, un solvant dont la composition centésimale était la suivante :

Ester acétique	80 cm ³
Alcool à 83°	20 cm ³

La poudre déféquée ferrique, traitée par l'ester acétique, a été reprise une première fois avec 2.000 cm³ du mélange ester acétique alcool à l'ébullition, pendant 30 minutes. La liqueur tiédie, a été filtrée, on a obtenu ainsi 1.700 cm³ de liqueur légèrement jaunâtre, lévogyre $\alpha = -8'$ ($l = 2$).

La totalité de la reprise a été distillée : au milieu de l'opération, la liqueur s'est troublée et un vernis s'est déposé, on a continué la distillation jusqu'à obtention d'un liquide résiduel

ayant un volume de 50 cm³ environ ; la liqueur, nettement trouble, a été transvasée bouillante dans un flacon ; le trouble s'est accentué par le refroidissement ; celui-ci étant complet, on a amorcé avec du monotropitoside. Un jour après, la liqueur s'était éclaircie, un produit blanc jaunâtre s'était déposé au fond du flacon, et des cristaux commençaient à se former au voisinage de l'amorce. Après quelques jours, l'amorce se détachait facilement.

Quant au vernis formé au cours de la concentration, il a été dissous dans 10 cm³ d'alcool à 92° à chaud ; la solution alcoolique, jaune, a été transvasée dans un tube à essai, amorcée, puis additionnée de son volume d'éther sulfurique, sans mélanger. Après une heure, des cristaux commençaient à se former ; le lendemain, le nombre des cristaux avait augmenté ; la couche éthérée ne présentant plus de trouble, on a agité afin de le provoquer à nouveau ; cette opération a été répétée durant plusieurs jours.

Deux autres reprises ont été effectuées avec 2.000 cm³ de solvant, chaque fois. Les liqueurs filtrées ont été traitées de la même façon que précédemment ; on a observé les mêmes faits, et on a obtenu : d'une part, des liqueurs alcooloestéroacétiques concentrées et d'autre part, des liqueurs alcooliques que l'on a additionnées d'éther.

Une quatrième reprise a été opérée avec 2.000 cm³ de mélange ester acétique alcool ; dans le cas présent, la distillation a été arrêtée dès l'apparition d'un trouble ; la liqueur résiduelle avait un volume d'environ 200 cm³, elle a été abandonnée au repos pendant deux jours ; aucune cristallisation n'a eu lieu. La concentration a été poursuivie jusqu'à obtention d'un liquide ayant un volume de 30 cm³, que l'on a transvasé bouillant dans un flacon, et amorcé avec du monotropitoside.

Le vernis formé au cours de la concentration a été dissous dans 10 cm³ d'alcool méthylique à chaud, la solution a été transvasée dans un tube à essai, amorcée, et additionnée de deux volumes d'éther sans mélanger. Un jour après, un produit ayant la consistance d'un extrait s'était déposé, et aucune trace de cristallisation n'était apparue. On a agité, afin de mélanger l'alcool et l'éther, et abandonné le tout au repos pendant trois heures ; la liqueur claire a été décantée, et l'extrait déposé a été dissous dans l'eau de façon à avoir

50 cm³ de solution ; la liqueur, jaunâtre, dextrogyre $\alpha = + 21'$ ($l = 0,5$), ne précipitait pas le sous-acétate de plomb. Afin d'obtenir quelques indications sur la nature du vernis (1), dont le dépôt s'est effectué au cours des concentrations, on a fait agir l'invertine sur la solution ($\alpha = + 21'$; $l = 0,5$), préparée ainsi qu'il a été dit.

Les résultats sont rapportés à 100 cm³ de liqueur.

Au départ :

Déviatiou (1 = 2)	+ 1°20'
Sucre réducteur (pour 100 cm ³).....	0 g.,874

Après action de l'invertine :

Déviatiou	+ 16'
Sucre réducteur	0 g.,872

Le vernis contenait donc une faible quantité de substance réductrice et un holoside, vraisemblablement du saccharose, en effet : l'indice calculé d'après les résultats de l'essai biochimique est 551.

Après plusieurs jours, les produits obtenus à partir des solutions alcooliques des vernis formés au cours de la concentration des reprises alcoolostéroacétiques, ont été recueillis et lavés avec de l'éther sulfurique ; on a obtenu finalement, après exposition à l'air, 0 g.,857 de produit blanc jaunâtre, souillé par une matière légèrement poisseuse. La purification du produit a été effectuée de la manière suivante :

Le corps brut a été dissous dans 10 cm³ d'alcool à 95° à chaud, en présence de noir animal ; la solution alcoolique filtrée, à peine jaunâtre a été portée à l'ébullition, puis elle a été additionnée d'ester acétique anhydre sans interrompre l'ébullition, jusqu'à obtention d'un trouble léger persistant (on a employé 20 cm³ d'ester acétique) ; le mélange a été abandonné au refroidissement, après avoir été amorcé avec du monotropitoside. Un jour après, l'amorce avait blanchi nettement, et des oursins cristallins s'étaient formés sur la paroi du tube. Après quelques jours, le produit a été recueilli, puis lavé avec un mélange ester acétique alcool, et de l'éther ; après exposition à l'air, le corps obtenu pesait 0 g.,336, il était bien cristallisé, et ne semblait pas souillé par des matières étrangères. Une parcelle du produit obtenu, traité par l'acide

(1) Renfermant du monotropitoside, puisque précédemment les solutions alcooliques ont cristallisé sur amorce de cet hétéroside.

sulfurique concentré, dégageait une odeur nette de salicylate de méthyle.

Le solvant, séparé de la récolte des cristaux, à peine jaunâtre, avait un volume de 29 cm^3 et donnait une déviation polarimétrique $\alpha = -4'$ ($l = 0,5$).

Après plusieurs jours, les produits formés dans les quatre liqueurs alcooloestéroacétiques concentrées, ont été recueillis et lavés avec de l'éther sulfurique ; après exposition à l'air, le corps obtenu se présentait sous l'aspect d'une poudre blanc jaunâtre, pesant $3 \text{ g},261$. Les liqueurs alcooloestéroacétiques avaient respectivement les volumes suivants : 41 cm^3 , 36 cm^3 , 20 cm^3 , 22 cm^3 , l'ordre indiqué étant celui des reprises.

Avant de purifier le produit, il était intéressant de déterminer s'il ne contenait pas un hétéroside générateur d'aldéhyde salicylique.

Du produit brut, $0 \text{ g},522$ a été dissous dans l'eau, de façon à avoir exactement 20 cm^3 de solution. La solution, jaunâtre, ainsi préparée, donnait une déviation polarimétrique $\alpha = -2^\circ 38'$ ($l = 2$), d'où on a déduit le pouvoir rotatoire du corps dissous :

$$[\alpha]_D = 50'',44 \quad (p = 0 \text{ g},522 ; V = 20 \text{ cm}^3 ; l = 2 ; \alpha = -2^\circ 38').$$

La liqueur a été alors additionnée de $0 \text{ g},30$ de poudre fermentaire de racine de Reine des Prés ; un jour après, une odeur aromatique se dégageait, où prédominait celle de salicylate de méthyle ; afin de déterminer si l'hydrolyse avait amené la libération d'aldéhyde salicylique, la liqueur dans laquelle avait agi la poudre fermentaire a été versée dans un ballon, puis additionnée de 130 cm^3 d'eau. On a distillé lentement à feu nu, ainsi qu'il a été prescrit dans le premier paragraphe. On a recueilli le distillat dans un flacon jaugé de 100 cm^3 , les premières gouttes étaient nettement opalines ; finalement, après avoir obtenu 50 cm^3 de liquide, des gouttes denses qui ne se dissolvaient pas par agitation, se trouvaient au fond du flacon jaugé. Un demi-centimètre cube du distillat additionné d'une goutte de perchlorure de fer officinal dilué au dixième donnait une teinte violet rose nette.

La liqueur distillée a été complétée à 100 cm^3 , en l'additionnant de solution aqueuse de phénylhydrazine préparée

ainsi qu'il a été dit dans le premier paragraphe. Aucun louche ne s'est produit : ce qui indique que le distillat ne contenait pas d'aldéhyde salicylique, mais seulement du salicylate de méthyle. Il en découle que le produit étudié ne contenait pas d'hétéroside générateur d'aldéhyde salicylique.

Le produit brut restant après ces essais, pesant 2 g.,675, a été pulvérisé et purifié en le reprenant avec 100 cm³ de mélange ester acétique saturé d'eau, 95 cm³ ; alcool à 95°, 5 cm³, à l'ébullition, pendant 30 minutes, en présence de 0 g.,30 de noir animal ; on a filtré bouillant, et obtenu une liqueur incolore dans laquelle la cristallisation a eu lieu immédiatement. Finalement, on a recueilli un produit parfaitement blanc, bien cristallisé, pesant, après lavage et exposition à l'air, 1 g.,345 ; il a été ajouté au produit obtenu antérieurement. Le pouvoir rotatoire du mélange déterminé en solution aqueuse a été trouvé

$$[\alpha]_D = -55^{\circ},5 \text{ (} p = 0 \text{ g.,213 ; } V = 10 \text{ cm}^3 \text{ ; } l = 2 \text{ ; } \alpha = -2^{\circ}22' \text{)}$$

valeur très rapprochée de celle donnée par S. RABATÉ (1) (— 55°,08) pour le monotropitoside extrait de la Gaulthérie fraîche, et recristallisé dans l'alcool à 95°.

On a donc obtenu en totalité 1 g.,680 de monotropitoside pur hydraté.

TRAITEMENT DE LA POUDRE DÉFÉQUÉE PAR L'ALCOOL. — La poudre déféquée traitée en vue de l'isolement du monotropitoside, a été reprise une première fois, avec 1.000 cm³ d'alcool à 95° à l'ébullition, pendant 15 minutes. La liqueur alcoolique filtrée après un repos de douze heures, était jaunâtre, avait un volume de 750 cm³ et donnait une déviation polarimétrique $\alpha = +50'$ ($l = 2$).

Une deuxième reprise de la poudre déféquée a été effectuée avec 1.000 cm³ d'alcool à 91°. La liqueur alcoolique, filtrée après douze heures de repos, était jaunâtre, avait un volume de 1.000 cm³ et donnait une déviation $\alpha = +56'$ ($l = 2$).

Les liqueurs alcooliques réunies ont été distillées à fond, et le résidu a été repris par l'eau distillée ; on a obtenu 107 cm³ de liqueur marron foncé, ne dégageant aucune odeur aromatique caractéristique, traitée par l'acide sulfurique à 5 g. p. 100 cm³, au bain-marie bouillant.

(1) S. RABATÉ. — Contribution à l'étude chimique de la Gaulthérie, *Gaulthéria procumbens* L. ; Th. Doct. Univ. (Pharmacie), Paris, 1931.

Quatre centimètres cubes de la liqueur ont été étendus à 40 cm³ avec de l'eau. Sur la solution obtenue on a fait agir l'invertine.

Les résultats consignés ci-dessous sont rapportés à 100 cm³ de la dilution au dixième :

Au départ :

Déviatiou (l = 2).....	+ 1°12'
Sucre réducteur (p. 100 cm ³ de solution) ..	0 g.,288

Après action de l'invertine :

Déviatiou	- 4'
Sucre réducteur	0 g.,962

Il s'est donc produit par l'action de l'invertine un changement de rotation vers la gauche de 1°16', correspondant à la formation de 0 g.,674 de substance réductrice exprimée en glucose, ce qui conduit à un indice de réduction enzymolytique 532, différant sensiblement de celui du saccharose.

On a distillé à fond, sous pression réduite, 103 cm³ de la liqueur primitive ; le sirop épais obtenu a été repris par 50 cm³ d'alcool méthylique à l'ébullition, pendant 45 minutes ; la solution étant complète, on a filtré la liqueur bouillante dans un flacon, puis on a lavé le ballon et le filtre avec 10 cm³ d'alcool méthylique bouillant. La liqueur filtrée, marron foncé, a été amorcée avec du saccharose, après refroidissement complet. Deux jours après, un produit cristallisé s'était déposé sur la paroi du flacon. Après plusieurs jours, le produit a été recueilli. On a obtenu, après lavage et exposition à l'air, 5 g. de corps blanc jaunâtre, que l'on a repris avec 40 cm³ d'alcool méthylique à l'ébullition ; la solution ne se produisant pas, on a ajouté de l'eau goutte à goutte, sans interrompre l'ébullition : à la soixantième goutte, la dissolution étant complète, on a ajouté 0 g.,50 de noir animal, et maintenu l'ébullition encore quelques minutes, puis on a filtré bouillant, la liqueur incolore amorcée avec du saccharose, a cristallisé immédiatement et un jour après, de beaux cristaux s'étaient formés. Après quelques jours, le produit a été recueilli, on a obtenu ainsi, après lavage avec de l'alcool méthylique et de l'éther, un corps parfaitement blanc et bien cristallisé, pesant, après exposition à l'air, 3 g.,235, dont le pouvoir rotatoire déterminé en solution aqueuse a été trouvé

$$[\alpha]_D = + 66^{\circ},1 \text{ (} p = 0 \text{ g.,194 ; } V = 10 \text{ cm}^3 \text{ ; } l = 2 \text{ ; } \alpha = + 2^{\circ}34' \text{)}.$$

On a donc obtenu du saccharose pur.

CONCLUSIONS. — Il a donc été possible, dans cet essai, d'obtenir par l'emploi d'une poudre déféquée ferrique : 4 g.,118 (3,261 + 0,857) de monotropitoside brut, à partir de 2.235 g. d'inflorescences et de tiges foliées de Reine des Prés. Soit un rendement au kilogramme de 1 g.,842. Ce produit brut, hydrolysé par une poudre fermentaire de racines de *Spiræa*, n'a pas fourni d'aldéhyde salicylique.

Le corps brut, purifié, a donné 1 g.,680 de monotropitoside, corps non encore isolé des inflorescences en bouton et des tiges foliées de Reine des Prés : soit un rendement de 0 g.,751 pour 1.000 g. de matière végétale. Ce rendement est considérable, comparé à celui indiqué par BRIDEL pour les racines de la même plante.

De plus, à partir de la poudre déféquée, ayant été traitée en vue de l'isolement des hétérosides, on a obtenu directement, sans passer par la baryte, 3 g.,235 de saccharose pur, à partir de 2.235 g. d'inflorescences et tiges foliées : soit un rendement de 1 g.,447 pour 1.000 g. d'organes végétaux.

CHAPITRE VII.

Essais sur les racines de Primevère, *Primula officinalis* Jacq.

Les racines récoltées à Saulieu (Côte d'Or) le 22 avril 1933, pesaient 1.990 g. La stabilisation et les épuisements ont été effectués avec 10.000 cm³ d'alcool à 89°. Par distillation à fond des colatures en présence de carbonate de calcium, sous pression réduite, on a obtenu 215 g. d'extract marron rouge foncé ; ce dernier a été conservé à la lumière diffuse dans le ballon où avait été effectuée la concentration des colatures, le col du ballon étant obturé par un tampon de coton.

Quatre années après sa préparation, l'extract a été utilisé ; ce dernier se présentait sous l'aspect d'une masse luisante se détachant facilement du ballon, et se ramollissant à la chaleur des doigts. On a pesé 1 g.,08 $\left(\frac{215 \times 10}{1.990}\right)$ de l'extract représentant 10 g. de racine, que l'on a dissous dans l'eau de façon à avoir 10 cm³ de solution. Sur cette dernière, on a effectué les essais de défécation et on a trouvé qu'il était nécessaire d'employer 0 cm³,1 de solution aqueuse de sulfate ferrique pour déféquer complètement *un cm³* de solution d'extract représentant *un gramme* de racine de Primevère. La liqueur déféquée, filtrée et traitée par l'acide sulfurique dilué au bain-marie bouillant laissait déposer un produit floconneux (on trouvera l'explication de ce phénomène ultérieurement) et dégageait une odeur anisée très nette ; le filtrat déféqué contenait donc les hétérosides de la Primevère.

OBTENTION D'UNE POUDRE DÉFÉQUÉE. — 54 g. d'extract correspondant à 500 g. $\left(\frac{215 \times 500}{1.990}\right)$ de racines de Primevère ont été pulvérisés (1) et dissous dans 100 cm³ d'eau.

(1) Au cours de cette opération, on a pu constater que la poussière d'extract était très irritante pour la muqueuse nasale.

On a mélangé alors dans l'ordre suivant :

Solution d'extrait	154 g.
Solution aqueuse de sulfate ferrique à 50 g. p. 100 cm ³ :	
500 × 0,1 = 50	150 cm ³
Carbonate de calcium	50 g.

Après dessiccation à l'air et pulvérisation, on a obtenu 121 g. de poudre de couleur rouille, de texture très fine, très irritante à respirer et correspondant à 500 g., c'est-à-dire à 4 fois environ son poids de racines fraîches de *Primula*.

TRAITEMENT DE LA POUDRE DÉFÉQUÉE. — La poudre déféquée a été traitée une première fois avec 1.000 cm³ de mélange contenant pour 100 cm³ : ester acétique, 80 cm³ ; alcool à 83°, 20 cm³. Après ébullition de 30 minutes, et après avoir abandonné au refroidissement, on a filtré et recueilli un liquide jaune d'or, légèrement lévogyre $\alpha = -4'$ ($l = 0,5$) que l'on a concentré jusqu'à 100 cm³ environ et transvasé à chaud dans un flacon. Après quelques minutes, la cristallisation a débuté.

Un deuxième traitement de la poudre déféquée a été effectué avec 1.000 cm³ de mélange alcool ester acétique. La liqueur a été filtrée froide, puis concentrée à trouble net et transvasée à chaud dans un flacon. Après quelques minutes, la cristallisation débutait.

Après quelques jours, on a récolté les produits et obtenu, après lavage avec de l'ester acétique et de l'éther, 3 g.,320 de corps blanc, d'aspect louable et souillé par une faible quantité de matière jaunâtre.

La totalité du produit brut a été reprise à l'ébullition avec 100 cm³ de mélange : ester acétique saturé d'eau, 95 cm³ ; alcool à 95°, 5 cm³ ; on a maintenu l'ébullition 20 minutes, le produit traité a diminué considérablement de volume, puis un sirop légèrement coloré s'est déposé, on a ajouté alors 0 g.,30 de noir animal, et maintenu l'ébullition encore quelques minutes, puis filtré à chaud dans un flacon ; dans le filtrat, incolore, la cristallisation a débuté immédiatement. Après 24 heures, la cristallisation envahissait la liqueur, le produit a été recueilli, lavé et abandonné à l'air.

Les eaux-mères séparées des cristaux ont été utilisées pour reprendre le produit resté insolubilisé lors du premier traitement de purification ; on a obtenu ainsi une nouvelle quantité de produit cristallisé.

On a répété l'opération précédente encore trois fois, et recueilli chaque fois un produit cristallisé. Chaque reprise a fourni respectivement : 0 g.,660 ; 0 g.,480 ; 0 g.,410 ; 0 g.,640 ; 0 g.,160 de mélange hétérosidique.

On a donc récolté en totalité 2 g.,350 de corps parfaitement blanc et d'aspect soyeux, dont le pouvoir rotatoire déterminé en solution aqueuse a été trouvé

$[\alpha]_D = -66^{\circ},6$ ($p = 0$ g.,1175 ; $V = 10$ cm³ ; $l = 2$; $\alpha = -1^{\circ}34$).

La solution qui a été examinée au polarimètre ne précipitait pas par addition de sous-acétate de plomb liquide ; traitée par l'acide sulfurique dilué au bain-marie bouillant, elle dégagait une odeur anisée, sans qu'il se produise de trouble.

On a donc extrait un mélange hétérosidique semblant avoir une composition identique à celui obtenu par l'emploi d'une poudre déféquée plombique (voir première Partie). Le rendement a été très bon ; en effet, on a isolé 3 g.,320 de produit brut, et 2 g.,350 de mélange hétérosidique pur à partir de 500 g. de racines fraîches, ce qui conduit aux rendements suivants par kilogramme : 6 g.,640 et 4 g.,700 ; et cela en ayant épuisé la poudre déféquée ferrique avec 2.000 cm³ de solvant seulement.

TRAITEMENT DE LA POUDRE DÉFÉQUÉE PAR L'ALCOOL. — La poudre déféquée traitée par le mélange alcool ester acétique en vue de l'obtention du mélange hétérosidique de la racine de Primevère, a été reprise à l'ébullition, pendant 30 minutes, avec 1.000 cm³ d'alcool à 83°. Après refroidissement, on a filtré la reprise alcoolique et obtenu une liqueur jaune, légèrement lévogyre $\alpha = -10'$ ($l = 0,5$) que l'on a distillée à consistance de sirop ; ce dernier a été additionné de 100 cm³ d'alcool à 95°, un louche intense s'est formé, le mélange a été tiédi quelques minutes au bain-marie afin de le rendre homogène. Après 48 heures de repos, un dépôt blanc, abondant, s'était formé dans la solution alcoolique ; le produit examiné au microscope présentait une structure cristalline, et était constitué par de fines aiguilles avec çà et là des cristaux rappelant ceux d'inuline. Le produit a été recueilli, lavé avec 50 cm³ d'alcool à 95° et 50 cm³ d'éther ; on a obtenu finalement un produit blanc à peine teinté de jaune, qui pesait 9 g. après exposition à l'air. Quatre grammes de ce corps ont été pulvérisés finement (la poussière est très irritante pour la muqueuse nasale) et traités à chaud avec 110 cm³ d'alcool à 70° ; la solution

étant complète, on a ajouté 0 g.,30 de noir animal et maintenu l'ébullition encore quelques minutes. La solution alcoolique filtrée bouillante, incolore, a laissé déposer des flocons blancs par le refroidissement.

Après 24 heures, le produit déposé a été examiné au microscope, il était bien cristallisé ; on a attendu encore trois jours, après lesquels on a recueilli le corps déposé dans le flacon ; après lavage avec 5 cm³ d'alcool à 70° et 30 cm³ d'éther, on a récolté un produit parfaitement blanc, d'aspect brillant, qui pesait 1 g.,150, et dont le pouvoir rotatoire déterminé en solution aqueuse a été trouvé

$[\alpha]_D = -32^{\circ},7$ ($p = 0$ g.,5065 ; $V = 50$ cm³ ; $l = 0,5$; $\alpha = -10'$).

Il est à remarquer que la solution a été longue à obtenir. De plus, il semble que le corps dont on vient de déterminer le pouvoir rotatoire soit semblable à celui obtenu, — en faible quantité d'ailleurs, — en partant d'une poudre déféquée plombique ; en effet, on avait trouvé, pour le corps isolé dans ce cas, un pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = -33^{\circ},2$, et cela par une méthode détournée (voir première Partie).

La solution ($\alpha = -10'$ ($l = 0,5$)) ne réduisait pas la liqueur de Fehling. 3 cm³ de liqueur additionnés de leur volume d'acide sulfurique à 10 p. 100, donnaient un précipité après quelques minutes ; ce dernier examiné au microscope n'avait pas une structure cristalline, et était constitué par des globules réfringents. Ce mélange acide a été mis au bain-marie bouillant pendant 20 minutes, durant ce temps aucune odeur ne s'est dégagée ; la liqueur hydrolysée, alcalinisée — ce qui a amené la dissolution du précipité —, ne réduisait pas la liqueur de Fehling.

La solution examinée précédemment au polarimètre précipitait par addition d'extrait de Saturne, et le mélange filtré ne donnait plus de déviation polarimétrique.

La recherche du volémitol dans la solution, par le borate de sodium qui exalte la déviation du polyalcool, a été négative.

Les dosages effectués sur la solution avant et après l'hydrolyse par l'acide sulfurique à 5 p. 100 au bain-marie bouillant pendant 4 heures, ont indiqué des variations insignifiantes.

Le produit examiné n'était donc ni un hétéroside, ni un sucre, ni un polyalcool ; il restait la possibilité d'avoir affaire à un *saponoside*, peut-être l'*acide primulique* ou la *cyclamine*, mais je dois faire remarquer qu'à ma connaissance ces corps

n'ont pas été, jusqu'à présent, envisagés dans la littérature au point de vue de leurs propriétés sur la lumière polarisée. En ce qui concerne le corps dont on vient de donner quelques caractères, on terminera en indiquant qu'une parcelle traitée par l'acide sulfurique concentré développait une teinte jaune orangé foncé ; que le corps ne fondait pas à 300° au bloc de Maquenne ; que quelques décigrammes calcinés dans une capsule ont laissé un résidu blanc, qui repris par l'eau acidulée avec l'acide acétique, donnait un louche net par addition d'oxalate d'ammonium (calcium).

CONCLUSIONS. — Au cours des essais concernant les racines de Primevère, il a été possible, en employant une poudre déféquée ferrique, d'obtenir un mélange hétérosidique cristallisé de pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = - 66^{\circ},6$, avec un rendement très intéressant de 4 g.,700 pour 1.000 g. de racines fraîches, et en utilisant seulement 2.000 cm³ de solvant pour l'épuisement de la poudre déféquée.

Quant au traitement par l'alcool de la poudre déféquée ferrique déjà épuisée par le mélange alcool ester acétique, il a conduit à l'obtention de 9 g., de corps cristallisé à partir de 500 g. de racines. Ce produit obtenu, purifié, avait un pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = - 32^{\circ},7$. Le corps ainsi isolé, dont on a donné quelques caractères, semble être un *saponoside*.

CHAPITRE VIII.

Essais sur le Lilas, *Syringa vulgaris* L. et le Troène vulgaire, *Ligustrum vulgare* L

Dans la première Partie de ce Travail, on a exposé les recherches effectuées sur le Troène et le Lilas, afin d'extraire le syringoside de ces végétaux par l'emploi de *poudres déféquées plombiques* ; dans un but identique, il a été utilisé au cours des essais faisant l'objet de ce Chapitre, des *poudres déféquées ferriques* ; les liqueurs extractives ayant servi à cet effet ont été, dans la plupart des cas, identiques à celles employées lors des recherches décrites antérieurement. On n'exposera donc ici que les résultats ayant trait à l'application de la « méthode ferrique » proprement dite, en ce qui concerne les études biochimiques pratiquées sur les liqueurs extractives et les considérations en découlant, il suffira de se reporter à la première Partie.

PARAGRAPHE I.

A. — Ecorce de Lilas. — Récolte du 5 janvier 1935.

On a utilisé, en décembre 1937, la liqueur extractive d'écorce de Lilas préparée en janvier 1935 (voir première Partie, page 131) ; durant ces deux années, la solution avait été conservée sous toluène et le seul changement observé dans cette liqueur était le dépôt d'une matière poisseuse.

On a vu tout d'abord, par des essais, que 0 cm³,3 de solution de sulfate ferrique à 50 g. pour 100 cm³ était nécessaire pour déféquer complètement 1 cm³ de solution extractive ; la liqueur déféquée additionnée d'acide sulfurique concentré donnait une belle coloration violet bleu, devenant bleue par dilution du mélange avec de l'eau. La liqueur extractive employée contenait donc bien du syringoside.

OBTENTION D'UNE POUDRE DÉFÉQUÉE. — On a opéré sur 325 cm³ de solution extractive correspondant sensiblement à 312 g. $\left(\frac{616 \times 325}{640} \right)$ d'écorce de Lilas dont la défécation nécessitait l'emploi de 97 cm³,5 (325 $\times$ 0,3) de solution aqueuse de sulfate ferrique à 50 g. p. 100 cm³. Les 325 cm³ de liqueur extractive ont été d'abord concentrés, en présence de 5 g. de carbonate de calcium, au bain-marie bouillant, jusqu'à obtention d'un liquide pesant 80 g. (1) ; ce dernier a été versé dans un mortier, et la capsule où a été pratiquée la concentration a été lavée avec 20 cm³ d'eau.

On a mélangé dans l'ordre suivant :

Solution extractive concentrée	80 g. (+ 20 cm ³ d'eau)
Solution aqueuse de sulfate ferrique à à 50 g. p. 100 cm ³	97 cm ³
Carbonate de calcium 55 + 5 = 60..	60 g.

Après exposition de la masse à l'air, jusqu'à ce que le mélange ne varie plus de poids, on a obtenu 142 g. de poudre de texture très fine, de couleur terre de Sienne, représentant 312 g., c'est-à-dire 2,2 fois $\left(\frac{312}{142} \right)$ environ son poids d'écorce.

TRAITEMENT DE LA POUDRE DÉFÉQUÉE. — La poudre déféquée a été reprise une première fois avec 2.000 cm³ d'ester acétique anhydre, à l'ébullition, pendant 45 minutes. Par filtration à chaud, on a recueilli 1.900 cm³ de liqueur incolore, légèrement lévogyre $\alpha = -4'$ (1 = 2). Le liquide estéro-acétique a été concentré jusqu'à obtention d'une liqueur ayant un volume de 150 cm³ environ ; la liqueur limpide a été transvasée bouillante dans un flacon ; par le refroidissement un trouble intense s'est produit, puis des flocons se sont déposés ; un jour après, un dépôt blanchâtre et assez abondant s'était formé. Ce produit, examiné au microscope, ne présentait aucune organisation cristalline.

Une deuxième reprise de la poudre déféquée a été effectuée avec 1.000 cm³ de mélange composé de : ester acétique, 800 cm³ ; alcool à 83°, 200 cm³ ; après ébullition de 45 minutes, on a filtré à chaud et obtenu 950 cm³ de liqueur à peine teintée, lévogyre $\alpha = -10'$ (1 = 2), que l'on a concentrés jusqu'à obtention d'un liquide présentant un trouble net ; on a trans-

(1) Ce poids correspond à l'obtention d'un liquide ayant une consistance de sirop fluide.

vasé la liqueur bouillante dans un flacon, vingt-quatre heures après, un produit blanc, non cristallisé, s'était déposé.

Les produits obtenus par ces deux reprises ont été recueillis. On a récolté ainsi un corps amorphe, blanc, souillé par une matière jaunâtre, hygroscopique. Le tout pesait 2 g.,50 après quelques heures d'exposition à l'air.

Les liqueurs séparées des produits avaient les caractéristiques suivants :

1^{re} reprise estéro acétique : $V = 146 \text{ cm}^3$; $\alpha = -2'$ ($l = 0,5$)

2^e reprise alcoolo estéro acétique : $V = 76 \text{ cm}^3$; $\alpha = -2'$ ($l = 0,5$)

Une parcelle du corps extrait, traitée par l'acide sulfurique concentré, développait une teinte violet pourpre, devenant bleue par dilution avec de l'eau.

PURIFICATION. — Le produit amorphe obtenu a été dissous dans 15 cm³ d'eau à chaud, la solution, jaune, a été additionnée de 0 g.,20 de noir animal, après une courte ébullition, on a filtré, lavé le ballon et le filtre avec 5 cm³ d'eau bouillante ; dans le filtrat, jaune clair, la cristallisation a eu lieu immédiatement. Après quelques jours, on a recueilli le produit, et obtenu, après lavage avec 10 cm³ d'eau, 15 cm³ d'acétone, 30 cm³ d'éther ordinaire et exposition à l'air, 0 g.,90 de corps parfaitement blanc et soyeux.

Le pouvoir rotatoire déterminé en solution aqueuse a été trouvé

$$[\alpha]_D = -16^{\circ},97 \text{ (} p = 0 \text{ g.,0735 ; } V = 10 \text{ cm}^3 \text{ ; } l = 2 \text{ ; } -14' < \alpha < -16' \text{)}$$

16°,97 correspondant à la moyenne arithmétique des valeurs trouvées pour les limites entre lesquelles se trouve compris α .

Le corps extrait fond au bloc de Maquenne à $+179^{\circ}$. On a donc obtenu très facilement, dans cet essai, 0 g.,90 de syringoside pur, hydraté, à partir de 312 g. d'écorce, soit 2 g.,884 en ramenant à 1.000 g. d'écorce de Lilas.

B. Ecorce de Lilas. — Récolte du 9 février 1935.

On a utilisé une liqueur extractive préparée depuis deux années (voir première Partie, page 135) et conservée sous toluène.

Des essais ont montré qu'il était nécessaire d'utiliser 0 cm³,4 de solution aqueuse de sulfate ferrique à 50 g. p. 100 cm³ pour déféquer complètement 1 cm³ de liqueur extractive. La liqueur déféquée traitée par l'acide sulfurique donnait les réactions colorées d'une solution de syringoside.

OBTENTION D'UNE POUDRE DÉFÉQUÉE. — On a utilisé 335 cm³ de liqueur extractive correspondant à 600 g. $\left(\frac{897 \times 335}{500} \right)$ d'écorce, dont la défécation nécessitait l'emploi de 134 cm³ $(335 \times 0,4)$ de solution de sulfate ferrique.

La liqueur extractive a été d'abord concentrée, en présence de 10 g. de carbonate de calcium, au bain-marie bouillant. Finalement, on a obtenu un sirop fluide, pesant 130 g., que l'on a versé dans un mortier. La capsule où a été effectuée la concentration a été lavée avec 20 cm³ d'eau.

Après le refroidissement du sirop, on a mélangé dans l'ordre suivant :

Solution extractive concentrée	130 g. (+ 20 cm ³ d'eau)
Solution aqueuse de sulfate ferrique à 50 g.	
p. 100 cm ³	134 cm ³
Carbonate de calcium 60 + 10 = 70.....	70 g.

Le mélange avait une teinte noirâtre et une consistance pâteuse, après cinq jours d'exposition à l'air la masse avait perdu complètement son humidité, le poids ne variant plus d'un jour à l'autre ; on a obtenu finalement 195 g. de poudre très fine, gris cendré, représentant 600 g., c'est-à-dire 3 fois $\left(\frac{600}{195} \right)$ environ son poids d'écorce de Lilas.

TRAITEMENT DE LA POUDRE DÉFÉQUÉE. — La poudre déféquée a été traitée une première fois par 2.000 cm³ d'ester acétique à l'ébullition, pendant 30 minutes ; par filtration a chaud, on a recueilli 1.800 cm³ de liqueur légèrement verdâtre, que l'on a distillés jusqu'à obtention d'un liquide ayant un volume de 200 cm³ environ ; la liqueur limpide, a été transvasée

bouillante dans un flacon. Vingt-quatre heures après, un produit blanc, non cristallisé, s'était déposé.

Une deuxième reprise de la poudre déféquée a été effectuée avec 1.000 cm³ d'ester acétique. On a opéré comme précédemment et obtenu un produit blanc non cristallisé.

Les corps amorphes obtenus, ont été recueillis ; on a récolté ainsi 2 g.,30 de produit blanc jaunâtre que l'on a repris par 20 cm³ d'eau en présence de 0 g.,20 de noir animal, après filtration et lavage du ballon et du filtre avec 5 cm³ d'eau bouillante, la liqueur, filtrée, jaune, a cristallisé immédiatement.

Le produit recueilli quelques jours après, et lavé avec 5 cm³ d'eau, 15 cm³ d'acétone, 30 cm³ d'éther, pesait 0 g.,750 après exposition à l'air. On a obtenu ainsi un corps parfaitement blanc et soyeux, dont le pouvoir rotatoire déterminé en solution aqueuse a été trouvé

$$[\alpha]_D = -16^{\circ},60 \text{ (} p = 0 \text{ g.,050 ; } V = 10 \text{ cm}^3 \text{ ; } l = 2 \text{ ; } \alpha = -10^{\circ} \text{)}$$

Le produit fond au bloc de Maquenne à $+ 179^{\circ}$.

Dans cet essai, on a donc isolé 0 g.,75 de syringoside pur, hydraté, à partir de 600 g. d'écorce, soit 1 g.,25 en rapportant à 1.000 g.

CONCLUSIONS. — Dans ce paragraphe concernant l'écorce de Lilas on a obtenu par l'emploi de poudres déféquées ferriques, dans un cas, 2 g.,884, et dans l'autre cas, 1 g.,25 de syringoside pur, hydraté, à partir de 1.000 g. d'écorce de Lilas. Il faut remarquer que les liqueurs extractives employées avaient été conservées deux années sous toluène ; la teneur en syringoside, durant ce temps, n'avait donc pu que diminuer.

PARAGRAPHE II.

A.— Jeunes feuilles de Troène. — Récolte du 4 août 1934 (1).

Le but de cet essai est de poursuivre l'étude commencée dans la première Partie de ce Travail, concernant des feuilles de Troène récoltées le 4 août 1934. Dans le cas présent, les recherches sur les mêmes feuilles ont été effectuées en leur appliquant la méthode ferrique. La liqueur utilisée avait été conservée trois années sous toluène.

(1) Il s'agissait d'une repousse après taille.

On a vu par des essais que 0 cm³,3 de solution de sulfate ferrique à 50 g. p. 100 cm³ était nécessaire pour déféquer 1 cm³ de la solution extractive. La liqueur déféquée additionnée d'acide sulfurique concentré donnait une coloration bleue fugace, devenant rouge brun par une nouvelle addition d'acide sulfurique.

OBTENTION D'UNE POUDRE DÉFÉQUÉE. — On a opéré sur 550 cm³ de solution extractive, représentant 462 g. $\left(\frac{665 \times 550}{790}\right)$ environ de feuilles de Troène. Ces 550 cm³ de liqueur nécessitaient pour leur défécation l'emploi de 165 cm³ ($550 \times 0,3$) de solution de sulfate ferrique à 50 g. p. 100.

La liqueur extractive a été concentrée, en présence de 5 g. de carbonate de calcium, au bain-marie bouillant jusqu'à obtention d'un sirop fluide ; ce dernier, pesant 145 g., a été transvasé dans un mortier, et la capsule où a eu lieu la concentration a été lavée avec 20 cm³ d'eau. Après le refroidissement complet du sirop, on a mélangé dans l'ordre :

Solution extractive concentrée	145 g. (+ 20 cm ³ d'eau)
Solution aqueuse de sulfate ferrique à 50 g.	
p. 100 cm ³	165 cm ³
Carbonate de calcium 5 + 75	80 g.

Le mélange, pâteux, avait une teinte vert noirâtre. Après six jours d'exposition à l'air, la masse avait perdu complètement son humidité, le poids ne variant plus d'un jour à l'autre. On a obtenu ainsi, après pulvérisation, 241 g. de poudre gris cendré. Cette poudre représentait donc 462 g., c'est-à-dire 2 fois $\left(\frac{462}{241}\right)$ environ son poids de feuilles de Troène.

TRAITEMENT DE LA POUDRE DÉFÉQUÉE. — Un premier traitement de la poudre déféquée a été effectué avec 2.000 cm³ d'ester acétique anhydre, à l'ébullition, pendant 45 minutes ; la liqueur, filtrée bouillante, était à peine teintée, et donnait une déviation polarimétrique $\alpha = -20'$ ($1 = 2$) ; 2 cm³ de la liqueur ont été évaporés dans une capsule, et le résidu vernissé obtenu, repris par quelques cm³ d'eau, a donné une coloration rose par addition d'acide sulfurique concentré.

La totalité de la liqueur estéro acétique a été distillée, jusqu'à obtention d'une liqueur résiduelle ayant un volume de 30 cm³, le liquide limpide a été transvasé bouillant dans

un flacon. Un jour après, un vernis incolore s'était déposé, la liqueur surnageante, d'un volume de 31 cm³, donnait une déviation polarimétrique $\alpha = -2^{\circ}4'$ ($l = 0,5$).

Un deuxième traitement de la poudre déféquée a été opéré avec 1.500 cm³ de mélange contenant pour 100 cm³ : ester acétique, 80 cm³ ; alcool à 83°, 20 cm³ ; après une ébullition de 30 minutes, on a filtré à chaud, et obtenu une liqueur à peine teintée, lévogyre $\alpha = -12'$ ($l = 0,5$). La liqueur a été concentrée jusqu'à obtention d'un trouble léger, puis transvasée bouillante dans un flacon. Un jour après, un vernis incolore s'était déposé ; une parcelle de ce dernier dissoute dans quelques cm³ d'eau donnait, par addition d'acide sulfurique concentré, une teinte marron rouge foncé, la dilution du mélange avec de l'eau a amené la formation de flocons bruns.

Quant au liquide alcoolé estéro acétique surmontant le vernis déposé dans le flacon : il avait un volume de 67 cm³ et donnait une déviation polarimétrique $\alpha = -1^{\circ}52'$ ($l = 0,5$).

Les vernis obtenus par ces deux traitements de la poudre déféquée n'ayant pas cristallisé, ont été séparés des solvants, et ces derniers ont été mis de côté. On a repris les vernis par l'eau, de façon à avoir 125 cm³ de solution ; celle-ci était trouble. On l'a agitée avec du noir animal ; la liqueur filtrée, à peine jaunâtre, ne précipitait pas par addition de réactif de Courtonne. Elle donnait une déviation polarimétrique $\alpha = -1^{\circ}$ ($l = 0,5$) ; 5 cm³ de la solution ont été évaporés dans une capsule tarée, au bain-marie bouillant, puis la dessiccation a été terminée dans le vide sulfurique ; on a obtenu finalement 0 g.,095 de résidu vernissé, à peine jaunâtre, dont le pouvoir rotatoire a été trouvé

$[\alpha]_D = -105^{\circ},2$ ($p = 0 \text{ g.},095$; $V = 5 \text{ cm}^3$; $l = 0,5$; $\alpha = -1^{\circ}$).

Le produit vernissé avait une saveur très amère et ne développait pas de teinte caractéristique par addition d'acide sulfurique concentré.

A 112 cm³ de la liqueur aqueuse lévogyre ($\alpha = -1^{\circ}$), on a ajouté un léger excès d'extrait de Saturne (15 cm³) et on a centrifugé. La liqueur claire, donnant une déviation polarimétrique $\alpha = -28'$ ($l = 0,5$) a été privée du plomb en excès par addition d'une solution aqueuse d'acide oxalique à 10 g. pour 100 cm³, après filtration, neutralisation avec du carbonate de calcium et nouvelle filtration, on a obtenu 120 cm³

de liqueur à peine teintée, lévogyre $\alpha = -1^{\circ}14'$ ($l = 2$). Cette solution a été désignée sous le nom de *Liqueur A*.

Quant au culot de centrifugation, obtenu précédemment, il a été lavé à l'eau distillée, et mis en suspension dans 60 cm³ d'eau. Le précipité plombique a été alors décomposé par addition de solution aqueuse d'acide oxalique à 10 g. p. 100 cm³, après filtration, neutralisation avec du carbonate de calcium, et nouvelle filtration, on a obtenu 90 cm³ de liqueur à peine jaunâtre, lévogyre $\alpha = -1^{\circ}54'$ ($l = 2$). Cette solution a été désignée sous le nom de *Liqueur B*.

Sur ces deux liqueurs, on a effectué une hydrolyse acide, et une hydrolyse fermentaire.

Au cours de ces essais, la défécation de la liqueur étudiée a été pratiquée de la manière suivante :

Liqueur à étudier	10 cm ³
Extrait de Saturne	2 cm ³
Solution aqueuse saturée de sulfate de sodium.....	2 cm ³
Eau distillée Q. s. p.	20 cm ³

D'autre part, les faibles quantités de substance réductrice formées ne pouvant être déterminées par la table de Bertrand, on a indiqué les volumes de solution de permanganate de potassium (1) trouvés au cours des dosages, ceux-ci ayant été effectués sur 10 cm³ de liqueur déféquée au demi.

Liqueur A.

Au départ. Liqueur déféquée au demi.

Déviatiou $l = 2$	— 37'
Sucre réducteur (Vol. MnO ₄ K)	0 cm ³ ,35

HYDROLYSE ACIDE. — 20 cm³ de *liqueur A* ont été additionnés de 10 cm³ de solution aqueuse d'acide sulfurique à 10 g. p. 100 cm³. Le mélange mis dans un tube scellé a été plongé dans un bain-marie bouillant pendant une heure.

La liqueur examinée après refroidissement, n'avait pas changé d'aspect et ne dégagait aucune odeur particulière. Sur le liquide, neutralisé avec du carbonate de calcium, et déféqué ainsi qu'il a été dit, on a effectué les dosages.

Déviatiou (liqueur hydrolysée déféquée au demi) ($l = 2$). —	4'
Sucre réducteur (Vol. MnO ₄ K)	1 cm ³ ,10

(1) Un centimètre cube de cette solution correspondait à 0 g.,0108 de cuivre.

HYDROLYSE FERMENTAIRE. — Cette hydrolyse a été effectuée par l'émulsine dont l'action a été maintenue 8 jours.

Déviation (liqueur déféquée au demi) ($l = 2$) — 2'
 Sucre réducteur (Vol. MnO_4K) 2 $\text{cm}^3,20$

Liqueur B.

Au départ. Liqueur déféquée au demi.

Déviation ($l = 2$) 26'
 Sucre réducteur (Vol. MnO_4K) 0 $\text{cm}^3,20$

HYDROLYSE ACIDE. — Cette hydrolyse a été effectuée comme précédemment.

Déviation (liqueur hydrolysée déféquée au demi) ($l = 2$). ± 0
 Sucre réducteur (Vol. MnO_4K) 1 $\text{cm}^3,70$

HYDROLYSE FERMENTAIRE. — Par l'émulsine. Action maintenue 8 jours.

Déviation (liqueur déféquée au demi) — 2'
 Sucre réducteur (Vol. MnO_4K) 1 $\text{cm}^3,45$

Il ressort de ces essais que l'hydrolyse des liqueurs A et B aussi bien par l'acide sulfurique que par l'émulsine, conduit à la formation de très faibles quantités de substance réductrice ; néanmoins, les changements de rotation consécutifs à l'hydrolyse sont notables.

ESSAIS EFFECTUÉS SUR LES SOLVANTS VOLATILS SÉPARÉS DES VERNIS. — Les liqueurs estéro-acétique et alcool-estéro-acétique ayant donné le vernis que l'on vient d'examiner, ont été distillées à fond, dans le même ballon ; le résidu obtenu a été repris par 15 cm^3 d'alcool à 95° à chaud ; la liqueur obtenue dégageait une odeur aromatique rappelant un peu celle de la rose ; la solution alcoolique amorcée avec du syringoside n'a donné lieu à aucune trace de cristallisation, même après plusieurs jours. La liqueur alcoolique a été distillée à fond, et le résidu a été repris par l'eau distillée à chaud ; finalement, on a obtenu 100 cm^3 de solution trouble que l'on a agités avec du noir animal ; sur la liqueur filtrée, d'odeur agréable, on a fait agir l'émulsine. Les résultats sont rapportés à 100 cm^3 de solution.

Au départ :

Déviatiun (l = 2)	— 2°34'
Sucre réducteur	0 g.,123

Après action de l'émulsine (18 jours) :

Déviatiun (l = 2)	+ 5'
Sucre réducteur	0 g.,874

Il s'est donc produit par l'action de l'émulsine un changement de rotation vers la droite de 2°39' correspondant à la formation de 0 g.,751 de substance réductrice, ce qui conduit à un indice 283, très éloigné de celui du syringoside. Il faut remarquer que dans cet essai la quantité de matière réductrice formée par hydrolyse a été notable.

TRAITEMENT DE LA POUDRE DÉFÉQUÉE PAR L'ALCOOL. — La poudre déféquée traitée en vue de l'obtention des hétérosides a été reprise avec 1.000 cm³ d'alcool à 95° à l'ébullition, pendant 30 minutes. La liqueur filtrée bouillante était jaune et donnait une déviation polarimétrique $\alpha = -10'$ (l = 0,5).

La totalité de la solution alcoolique a été distillée jusqu'à obtention d'un liquide résiduel ayant un volume de 40 cm³ environ ; le liquide, amorcé avec du syringoside après le refroidissement, n'a donné lieu à aucune trace de cristallisation, même après plusieurs jours. La solution alcoolique a été distillée à fond, et le résidu a été repris par l'eau distillée, de façon à avoir 100 cm³ de liquide. Une portion de celui-ci, additionnée d'acide sulfurique concentré a donné une teinte marron rouge foncé.

Sur la liqueur ainsi préparée, on a effectué des essais biochimiques, dont les résultats consignés ci-dessous sont rapportés à 100 cm³ de liqueur.

Rotation initiale (l = 2)	— 2°19'
— après action de l'invertine	— 3°17'
— après action de l'émulsine (15 jours).....	+ 19'
Matières réductrices initiales, en glucose (pour 100 cm ³)..	0 g.,482
— — après action de l'invertine	0 g.,885 I = 417
— — après action de l'émulsine.....	1 g.,824 I = 260

L'indice correspondant à l'action de l'invertine indique que ce ferment a agi sur un sucre ne semblant pas être du saccharose.

Quant à l'action de l'émulsine, elle s'est traduite par un

changement de rotation vers la droite de $3^{\circ}36'$ et la formation de 0 g.,939 de substance, ce qui conduit à un indice 260 très voisin de celui trouvé précédemment au cours des essais effectués sur la substance extraite de la poudre déféquée par l'ester acétique et l'alcool plus ester acétique.

De plus, il semble, par le fait d'avoir trouvé un « indice émulsine » peu élevé, que l'alcool à 95° n'a pas extrait le polyholoside, dont on a soupçonné la présence dans la liqueur extractive (1).

CONCLUSIONS. — Il n'a donc pas été possible, dans cet essai, d'obtenir du syringoside à partir de jeunes feuilles de Troène récoltées en août 1934, par l'emploi d'un poudre déféquée ferrique. Ce résultat est d'ailleurs identique à celui obtenu avec une poudre déféquée à la magnésie (voir Première Partie). Les produits amorphes, extraits de la poudre déféquée par l'ester acétique et l'ester acétique plus alcool semblent être identiques aux corps fortement lévogyres, isolés par VINTILESCO (2), du *Jasminum nudiflorum*.

B. — Ecorce de Troène. — Récolte du 8 juin 1934.

On a utilisé une liqueur extractive (3) conservée depuis trois années sous toluène. Une portion de la liqueur étendue d'eau donnait, additionnée d'acide sulfurique concentré, une teinte bleu pâle au début de l'addition, celle-ci étant continuée, la coloration est devenue violet pourpre.

Des essais ont montré que 0 cm³,4 de solution aqueuse de sulfate ferrique à 50 g. pour 100 cm³ était nécessaire pour déféquer complètement un centimètre cube de solution extractive. Le filtrat déféqué, additionné d'acide sulfurique concentré, a pris une teinte violet pourpre intense, et la dilution du mélange a amené la précipitation de flocons violacés et non bleus comme dans le cas où l'on expérimente avec une solution aqueuse de syringoside pur.

OBTENTION D'UNE POUDRE DÉFÉQUÉE. — On a opéré sur 280 cm³ de solution extractive représentant 280 g. d'écorce,

(1) Voir à ce sujet Première Partie, p. 147.

(2) *Loc. cit.*, p. 111.

(3) Voir Première Partie, p. 151.

dont la défécation nécessitait l'emploi de 112 cm³ (280 × 0,4) de solution de sulfate ferrique à 50 g. pour 100. Les 280 cm³ de liqueur extractive ont été d'abord concentrés, en présence de 5 g. de carbonate de calcium, au bain-marie bouillant, jusqu'à obtention d'un sirop fluide. Ce dernier, pesant 100 g., a été transvasé dans un mortier, la capsule où la concentration a été effectuée a été lavée avec 20 cm³ d'eau. Après refroidissement complet du sirop, on a mélangé dans l'ordre suivant :

Solution extractive concentrée	100 g. (+ 20 cm ³ d'eau)
Solution aqueuse de sulfate ferrique à 50 g. pour 100 cm ³	112 cm ³
Carbonate de calcium 55 + 5	60 g.

Après cinq jours d'exposition à l'air, la masse ne variant plus de poids, on a obtenu par pulvérisation, 160 g. de poudre gris cendré, représentant 280 g., c'est-à-dire 1,7 ($\frac{280}{160}$) fois environ son poids d'écorce.

TRAITEMENT DE LA POUDRE DÉFÉQUÉE. — La poudre déféquée a été traitée une première fois avec 1.000 cm³ d'ester acétique anhydre, à l'ébullition, pendant 30 minutes. Par filtration à chaud, on a recueilli 950 cm³ de liqueur à peine jaunâtre, faiblement lévogyre $\alpha = -4'$ ($l = 0,5$).

La liqueur a été concentrée jusqu'à obtention d'un trouble net, puis transvasée bouillante dans un flacon ; par refroidissement des flocons se sont déposés. Après plusieurs jours, aucune trace de cristallisation n'apparaissait dans le produit amorphe déposé ; une parcelle de ce dernier, dissoute dans un peu d'eau, a donné, traitée par l'acide sulfurique concentré, une coloration violet pourpre ; la dilution du mélange avec de l'eau a amené la formation de flocons de couleur lie de vin au milieu desquels on apercevait quelques flocons bleus, ce qui indiquerait que le produit traité contenait une faible quantité de syringoside.

Un deuxième traitement de la poudre déféquée a été effectué avec 1.000 cm³ de mélange, contenant dans 100 cm³ : ester acétique, 80 cm³ ; alcool à 83°, 20 cm³, à l'ébullition, pendant 30 minutes. Par filtration, on a obtenu 1.000 cm³ de liqueur jaune d'or, lévogyre $\alpha = -8'$ ($l = 0,5$), qui a été concentrée jusqu'à obtention d'un trouble net, et transvasée bouillante dans un flacon ; un jour après un vernis de consistance solide s'était déposé.

Le produit amorphe et le vernis obtenus par les traitements décrits ont été recueillis et mis dans un ballon, les produits s'amollissaient à l'air. On a repris le mélange avec 20 cm³ d'alcool à 95°, à chaud, en présence de 0 g.,20 de noir animal ; la liqueur filtrée, à peine teintée, amorcée avec du syringoside après refroidissement n'a donné lieu à aucune cristallisation.

TRAITEMENT DE LA POUDRE DÉFÉQUÉE PAR L'ALCOOL. — La poudre déféquée traitée dans le but d'extraire du syringoside, a été reprise avec 1.000 cm³ d'alcool à 86° à l'ébullition, pendant 30 minutes. La liqueur filtrée bouillante, était jaune et faiblement lévogyre $\alpha = -4'$ ($l = 0,5$). La solution alcoolique a été distillée à fond en présence de 2 g. de carbonate de calcium ; le résidu a été repris par l'eau, de façon à obtenir, après filtration, 200 cm³ de liqueur, que l'on a triturés avec 50 g. de baryte hydratée ; le liquide filtré, marron jaune, a été additionné de deux volumes d'alcool à 95°. Le précipité formé, abondant, a été recueilli après deux heures de repos, lavé avec de l'alcool au même titre que celui ayant servi à la précipitation. Finalement, le complexe barytique a été mis en suspension dans 100 cm³ d'eau et décomposé par le gaz carbonique employé en léger excès ; après filtration, ébullition et nouvelle filtration, on a recueilli 183 cm³ de liqueur jaune foncé, dextrogyre $\alpha = +42'$ ($l = 0,5$) ; cette solution donnait encore un précipité par addition d'acide sulfurique (1). La liqueur a été concentrée à 25 cm³, et additionnée, après refroidissement, d'une solution aqueuse de sulfate de nickel à 10 g. p. 100 cm³ jusqu'à séparation nette du sulfate de baryum. (On a utilisé 3 cm³ de solution de sulfate de nickel). Le liquide séparé du précipité par centrifugation a été additionné de 3 volumes d'alcool à 95° et le tout a été mis au bain-marie bouillant. Des flocons se sont séparés. On a filtré, puis distillé la liqueur à fond, sous pression réduite. Le résidu, marron, avec reflets verdâtres, a été traité avec 15 cm³ d'alcool méthylique à chaud ; après 15 minutes d'ébullition tout s'étant dissous, on a filtré dans un tube à essai, afin d'éliminer des flocons blanchâtres. Le ballon et le filtre ont été lavés avec 5 cm³ d'alcool méthylique bouillant. La liqueur filtrée, marron, a

(1) Ce fait est dû à la présence, dans la solution alcoolique, de sels de la plante solubles dans l'alcool passant dans ce dernier lors du traitement de la poudre déféquée ferrugineuse et qui, par traitement à la baryte, en milieu alcoolique, donnent des sels de baryum ne précipitant pas par l'anhydride carbonique mais bien par les ions SO_4^{--} .

été amorcée avec du saccharose, après refroidissement ; quelques heures s'étant écoulées, l'amorce avait blanchi ; après quelques jours la cristallisation était terminée, on a recueilli le produit et obtenu après lavage avec de l'alcool méthylique et de l'éther, 0 g.,70 de corps blanc jaunâtre dont la purification a été effectuée en le reprenant avec 10 cm³ d'alcool méthylique à chaud, et en ajoutant toutes les 30 secondes une goutte d'eau, sans interrompre l'ébullition, l'opération a été continuée jusqu'à dissolution complète (15 gouttes d'eau) ; finalement on a introduit dans le ballon 0 g.,10 de noir animal, et maintenu l'ébullition encore quelques minutes ; on a filtré, puis lavé le ballon et le filtre avec 5 cm³ d'alcool méthylique bouillant ; la liqueur filtrée, incolore, amorcée avec du saccharose, a cristallisé immédiatement. Le produit recueilli après deux jours pesait 0 g.,45, après lavage avec 5 cm³ d'alcool méthylique, et 15 cm³ d'éther, puis exposition à l'air.

Le corps obtenu était parfaitement blanc et bien cristallisé.

Le pouvoir rotatoire déterminé en solution aqueuse a été trouvé

$$[\alpha]_D = + 66^{\circ}6 \text{ (} p = 0 \text{ g.,10 ; } V = 10 \text{ cm}^3 \text{ ; } l = 2 \text{ ; } \alpha = + 1^{\circ}20' \text{)}.$$

On a donc isolé 0 g.,45 de saccharose de 280 g. d'écorce de Troène.

CONCLUSIONS. — Dans cet essai, il n'a donc pas été possible d'extraire de syringoside de l'écorce du Troène vulgaire récoltée le 8 juin 1934, par l'emploi d'une poudre déféquée ferrique ; fait non imputable à la méthode, puisque des résultats analogues ont été obtenus en partant d'une liqueur extractive identique, et en lui appliquant la méthode plombique, et la méthode à la magnésie ; et cela, bien que les essais biochimiques aient fait prévoir la présence de plus de 2 g. de syringoside dans 100 g. d'écorce. De plus, la méthode plombique et la méthode ferrique appliquées à des écorces de lilas ayant, d'après les essais biochimiques des teneurs en syringoside semblables à celle de l'écorce de Troène expérimentée présentement, avaient donné des résultats satisfaisants. D'ailleurs, ainsi qu'il a été dit dans la première Partie de ce Travail, VINTILESCO n'indique pas dans son étude sur les Oléacées avoir obtenu de syringoside à partir de l'écorce de Troène.

D'autre part, en utilisant la poudre déféquée ferrique, traitée en vue de l'extraction du syringoside, il a été possible, par

l'application du mode d'obtention du saccharose décrit dans la première Partie de ce Travail (1), d'obtenir facilement 0 g.,45 de saccharose pur à partir de 280 g. d'écorce de Troène, ce qui complète heureusement le travail de VINTILESCO (2) qui a isolé du saccharose de l'écorce de Lilas.

(1) Voir page 51.

(2) J. VINTILESCO. — Recherches biochimiques sur quelques sucres et glucosides. *Th. Doct. ès-Sc.*, Paris, 1910.

CHAPITRE IX.

Essais sur le Gaillet Gratteron *Galium Aparine* L.

Dans la première Partie de ce Travail, on a vu qu'il n'avait pas été possible d'obtenir d'aspéruloside à partir du *Galium verum* en utilisant une poudre déféquée plombique. Ce résultat ne semble d'ailleurs pas imputable à la méthode employée, mais plutôt à ce que le matériel végétal ne contenait plus ou très peu d'aspéruloside. On a indiqué que la plante utilisée devait contenir alors un hétéroside ou un mélange hétérosidique fournissant un précipité brun ou noir vert par hydrolyse sulfurique. Cet hétéroside ou ce mélange hétérosidique, ainsi que j'ai pu le constater, contrairement à l'aspéruloside, ne passait pas dans l'ester acétique, ne passait qu'en faible quantité dans le mélange alcool ester acétique ou dans l'acétone légèrement aqueuse, au cours des traitements de la poudre déféquée plombique par ces divers solvants ; tandis que la poudre déjà épuisée par les solvants indiqués cédait le principe à l'eau et à l'alcool. Cette remarque sur la présence dans le *G. verum* d'un principe hétérosidique, autre que l'aspéruloside, avait d'ailleurs déjà été faite par M. HÉRISSEY (1), lors d'essais d'obtention de l'aspéruloside à partir de plantes du genre *Galium*. Ces faits s'appliquent particulièrement au *Galium Aparine* à partir duquel M. HÉRISSEY n'a pas obtenu (2) d'aspéruloside bien que cette plante donne une réaction d'hydrolyse positive (développement d'une teinte verte, et formation d'un précipité noir dans la liqueur extractive hydrolysée à chaud par l'acide sulfurique dilué), récoltée à tous les moments de la végétation.

Dans ce Chapitre sont exposés les essais effectués sur les

(1) H. HÉRISSEY. — Sur la recherche de l'aspéruloside dans les végétaux. Extraction de ce glucoside du *Galium Aparine* L. ; *Bull. Soc. Chim. biol.*, 1926, **8**, 489.

(2) On doit remarquer qu'il s'agit ici de plante adulte, car M. HÉRISSEY a extrait l'aspéruloside des plantules de *Galium Aparine*.

parties aériennes adultes de *G. Aparine*, dans le but d'obtenir si possible l'aspéruloside, par l'emploi d'une poudre déféquée ferrique.

On a opéré sur 4.500 g. de parties aériennes fraîches de Gratteron récoltées le 7 mai 1937, à Dampierre (Seine-et-Oise). La stabilisation et les épuisements ont été effectués avec 20.000 cm³ d'eau. Quelques cm³ de la décoction obtenue, traités à chaud par l'acide sulfurique dilué, donnaient une belle coloration vert bleu, tandis que des flocons noirs se déposaient. La décoction a été concentrée et on a obtenu finalement 1.185 cm³ de solution de couleur brun noir, dont un cm³ était déféqué complètement par 0 cm³,5 de solution aqueuse de sulfate ferrique à 50 g. p. 100 cm³. Le filtrat déféqué donnait nettement la réaction d'hydrolyse.

On a prélevé 39 cm³,5 $\left(\frac{1.185 \times 150}{4.500} \right)$ de liqueur extractive correspondant à 150 g. de plante fraîche, que l'on a étendus à 150 cm³ avec de l'eau.

Sur la nouvelle solution on a fait agir l'invertine, puis l'émulsine. Les résultats obtenus sont rapportés à 100 cm³ de liqueur représentant 100 g. de plante fraîche.

Rotation initiale (l = 2)	+ 16'
— après action de l'invertine	± 0
— après action de l'émulsine (10 jours)	± 0
Matières réductrices initiales, en glucose (pour 100 cm ³)	1 g.,032
— — après action de l'invertine	1 g.,392
— — après action de l'émulsine	1 g.,500

En présence des faibles variations observées au cours des essais biochimiques, il semble difficile, *a priori*, de donner des conclusions sur la composition de la liqueur extractive expérimentée.

On doit signaler toutefois, qu'objectivement, l'émulsine n'a amené aucun changement dans la teinte générale de la liqueur soumise à son action.

Afin de déterminer si la liqueur traitée par l'émulsine renfermait un hétéroside sur lequel le ferment n'avait pas agi (ou avait agi insuffisamment) j'ai effectué l'hydrolyse par l'acide sulfurique de la liqueur renfermant l'émulsine.

20 cm³ de liqueur contenant l'émulsine ont été additionnés de 2 cm³ d'acide sulfurique à 10 g. pour 100 cm³ ; le mélange, contenant un peu moins de 1 p. 100 d'acide sulfurique, mis

en tube scellé, a été maintenu au bain-marie bouillant pendant une heure. Après ce temps, le mélange n'avait pas changé sensiblement de teinte. Sur la liqueur hydrolysée, neutralisée avec du carbonate de calcium, on a effectué les dosages en suivant un mode opératoire identique à celui utilisé pour les essais biochimiques. On a trouvé finalement les résultats suivants (en tenant compte de la dilution apportée par l'addition d'acide sulfurique, et en rapportant à 100 cm³ de liqueur étudiée) :

Déviatiôn (1 = 2)	0
Sucre réducteur	1 g.,4916

Il n'y a donc pas eu de changement, aux erreurs d'expériences près. La liqueur déféquée, non utilisée aux déterminations précédentes, a été additionnée de son volume d'acide sulfurique à 10 g. p. 100 cm³, puis le mélange a été mis au bain-marie bouillant : après une heure, la liqueur était vert foncé et des flocons noirâtres, en petite quantité, étaient en suspension dans la liqueur.

En présence de ce fait, on a cherché à voir si l'hydrolyse de la liqueur contenant l'émulsine, effectuée avec un mélange ayant une teneur en acide sulfurique plus élevée que 1 p. 100 amenait des variations quantitatives notables dans la composition de la liqueur étudiée. Dans ce but, 20 cm³ de liqueur contenant l'émulsine ont été additionnés de 20 cm³ d'acide sulfurique à 10 g. p. 100 cm³, puis le mélange contenu dans un tube scellé a été porté au bain-marie bouillant pendant une heure. Après ce temps, le mélange avait une teinte verdâtre, et un produit noir, assez abondant, s'était déposé. Les dosages effectués comme précédemment ont donné les résultats suivants, compte tenu des dilutions :

Déviatiôn (1 = 2)	+ 8'
Sucre réducteur	1 g.,5016

D'après tous les résultats obtenus, il ne semble pas dans le cas présent, que la coloration verte et le produit noir formés au cours des hydrolyses par les acides, aient pour origine le dédoublement d'un hétéroside.

OBTEINTION D'UNE POUDRE DÉFÉQUÉE. — On a opéré sur 263 cm³ de liqueur extractive correspondant à 1.000 grammes $\left(\frac{4.500 \times 263}{1.185} \right)$ de plante fraîche.

On a mélangé dans l'ordre suivant :

Solution extractive	263 cm ³
Solution aqueuse de sulfate ferrique à 50 g. p. 100 cm ³ :	
$263 \times 0,5 = 131,5$	131 cm ³
Carbonate de calcium	100 g.

Après dessiccation à l'air, on a obtenu 260 g. de poudre marron verdâtre, représentant 1.000 g., c'est-à-dire environ 4 fois $\left(\frac{1.000}{260}\right)$ son poids de plante fraîche.

TRAITEMENT DE LA POUDRE DÉFÉQUÉE.

I. — *Par l'ester acétique.* — La poudre a été traitée une première fois avec 2.000 cm³ d'ester acétique anhydre, à l'ébullition, pendant 30 minutes. La liqueur filtrée bouillante, à peine teintée, a été concentrée à faible volume et transvasée dans un flacon. Après quelques jours il ne s'était rien déposé ; quelques cm³ de la liqueur concentrée ont été évaporés et le résidu, insignifiant, a été repris par quelques cm³ d'eau, puis traité à chaud par l'acide sulfurique dilué, aucune coloration ne s'est développée.

II. — *Par l'alcool à 95°.* — La poudre traitée précédemment par l'ester acétique a été reprise avec 1.000 cm³ d'alcool à 95° à l'ébullition, pendant 30 minutes. La solution filtrée bouillante était jaune et ne donnait aucune déviation polarimétrique. 10 cm³ de liqueur alcoolique ont été évaporés dans une capsule au bain-marie bouillant, le résidu, peu abondant, a été repris par l'eau, la solution ainsi obtenue hydrolysée par l'acide sulfurique dilué à chaud, s'est colorée peu intensément en vert bleuâtre, puis quelques particules noirâtres se sont déposées.

La totalité de la liqueur alcoolique concentrée à 30 cm³ environ n'a donné lieu à aucune trace de cristallisation, même après plusieurs jours.

III. — *Par l'alcool à 70°.* — On a vu que le principe fournissant une réaction d'hydrolyse positive passait dans l'alcool fort, mais en faible quantité (si l'on considère la réaction d'hydrolyse peu intense obtenue précédemment). Dans ces conditions on a pratiqué l'épuisement de la poudre avec un alcool à plus faible titre.

La poudre déféquée épuisée par l'alcool à 95° a été reprise

à l'ébullition avec 1.000 cm³ d'alcool à 70°. La liqueur filtrée bouillante était de couleur marron jaune. 10 cm³ de solution alcoolique ont été évaporés au bain-marie, le résidu repris par l'eau et traité à chaud par l'acide sulfurique dilué, a donné une belle coloration vert bleu, avec dépôt de flocons noirs en quantité notable.

La totalité de la reprise alcoolique a été distillée ; on a obtenu ainsi un liquide aqueux résiduel de couleur marron foncé, fournissant une réaction d'hydrolyse très nette.

La solution aqueuse a été distillée à fond, sous pression réduite ; l'extract mou obtenu a été repris à l'ébullition par l'alcool méthylique en quantité suffisante pour le dissoudre complètement (50 cm³). La solution étant obtenue, on a ajouté 0 g.,30 de noir animal et maintenu l'ébullition encore quelques minutes ; par filtration à chaud, on a recueilli une liqueur marron foncé, qui n'a donné lieu à aucune trace de cristallisation, même après plusieurs mois.

CONCLUSIONS. — Au cours des essais exposés dans ce Chapitre, et concernant les parties aériennes adultes du *Galium Aparine*, il n'a pas été possible d'obtenir d'aspéruloside, en utilisant une poudre déféquée ferrique et cela, bien que la liqueur extractive ait donné des réactions d'hydrolyse positive, directement ou après défécation ferrique. Quelques essais réalisés sur la liqueur extractive semblent indiquer que la teinte et le précipité formés au cours de l'hydrolyse par l'acide sulfurique, ne sont pas dus au dédoublement d'un principe de nature hétérosidique, mais à un principe pouvant être l'*aglycone* de l'aspéruloside, accumulé dans la plante à la suite de l'utilisation de l'hétéroside initialement contenu dans les plantules ; de plus, il faudrait admettre : que l'*aglycone* est soluble dans l'eau, n'est pas entraîné par l'extract de Saturne, n'est pas entraîné au cours de la défécation ferrique et qu'on le voit apparaître sous forme de produits d'altération et de condensation par l'action des acides à chaud.

D'autre part, les essais d'épuisement de la poudre déféquée ont montré que le principe, fournissant la coloration et le précipité noir par l'hydrolyse acide, ne passait pas dans l'ester acétique, mais qu'il était soluble dans l'alcool, et que la solubilité dans ce solvant augmentait en raison inverse du titre alcoolique.

CHAPITRE X.

Essais sur les ramilles d'If, *Taxus baccata* L.

Dans la première Partie de ce Travail et dans le Chapitre concernant le *Taxus*, on a vu dans la 4^e série d'essais, qu'il n'avait pas été possible d'obtenir de taxicatoside par l'emploi d'une poudre déféquée plombique ; on avait alors préparé une solution aqueuse de l'extrait résultant des traitements par le mélange alcool ester acétique de la poudre déféquée plombique. La liqueur ainsi préparée, traitée par l'acide azotique nitreux donnait une coloration bleu de Prusse intense : ce qui indiquait la présence dans la solution d'une assez grande quantité de taxicatoside.

Les essais exposés dans le présent Chapitre sont relatifs à la liqueur dont on vient d'indiquer la provenance. La solution avait un volume de 102 cm³ et contenait les principes extraits de 626 g. de ramilles de *Taxus*.

Des essais ont montré qu'il était nécessaire d'utiliser 0 cm³,5 de solution aqueuse de sulfate ferrique à 50 g. p. 100 cm³ pour déféquer complètement *un* cm³ de solution examinée. Il faut remarquer que la liqueur essayée donnait une teinte rouge bordeaux et un précipité blanc lors de l'addition du sulfate ferrique (acétates et sels de plomb).

OBTENTION D'UNE POUDRE DÉFÉQUÉE. — On a opéré sur 100 cm³ de solution contenant les principes extraits de 613 g. $\left(\frac{626 \times 100}{102} \right)$ de ramilles.

On a mélangé dans l'ordre suivant :

Solution extractive	100 cm ³
Solution aqueuse de sulfate à 50 g. p. 100 cm ³ :	
100 × 0,5 = 50.....	50 cm ³
Carbonate de calcium	30 g.

La dessiccation s'effectuant difficilement, on a incorporé au mélange, 50 g. de plâtre et 10 g. de magnésie calcinée ; finale-

ment on a obtenu 155 g. de poudre de couleur rouille et d'odeur agréable.

TRAITEMENT DE LA POUDRE DÉFÉQUÉE. — La poudre déféquée a été traitée une première fois avec 1.000 cm³ d'ester acétique anhydre, à l'ébullition, pendant 30 minutes. Par filtration à chaud, on a obtenu 950 cm³ de liqueur jaunâtre, dont un cm³ a été agité avec *un cm³* d'eau ; puis le mélange a été additionné d'acide azotique nitreux ; la couche aqueuse a pris une teinte bleu de Prusse intense.

La totalité de la liqueur estéro-acétique a été concentrée à 60 cm³ environ, et la liqueur, claire, a été transvasée bouillante dans un flacon. Par le refroidissement un vernis opalin s'est déposé ; ce dernier a été amorcé, et après deux jours, l'amorce avait blanchi et le vernis s'était transformé en un produit se détachant facilement à l'aide d'un agitateur.

Un deuxième traitement de la poudre déféquée, effectué dans les mêmes conditions que précédemment, a conduit, aussi, à l'obtention d'un produit blanc.

Les produits examinés au microscope ne présentant pas une structure cristalline bien nette, ont été recueillis. Une matière jaunâtre, hygroscopique, souillait le corps blanc obtenu. Le produit brut a été traité à chaud avec 15 cm³ d'alcool à 95°, la solution étant complète, on a ajouté 0 g.,20 de noir animal, et après une nouvelle ébullition, on a filtré et recueilli une liqueur dans laquelle la cristallisation s'est produite en moins de deux heures.

Finalement, on a récolté un produit parfaitement blanc, qui pesait 0 g.,450, après lavage avec 5 cm³ d'alcool à 95° et 10 cm³ d'éther, puis exposition à l'air.

Le pouvoir rotatoire du produit déterminé en solution aqueuse a été trouvé

$$[\alpha]_D = -73,1 \text{ (} p = 0 \text{ g.,1025 ; } V = 10 \text{ cm}^3 \text{ ; } l = 2 \text{ ; } \alpha = -1^\circ 30' \text{)}$$

Le point de fusion instantané, déterminé au bloc de Maquenne a été P.F. = + 170°.

On avait donc affaire à du taxicatocide *pur*, dont on a obtenu 0 g.,450 à partir des principes extraits de 613 g. de ramilles de *Taxus*, soit 0 g.,734 pour 1.000 g., quantité évidemment faible si on se rapporte à la teneur déterminée par le calcul, mais toutefois supérieure au rendement indiqué par LELEBVRE (voir première Partie), qui n'a obtenu que 0 g.,500 de taxicatocide *brut* à partir de 1.000 g. de ramilles.

CONCLUSIONS. — Des essais effectués dans ce court Chapitre, et concernant une liqueur contenant les principes isolés d'une poudre déféquée plombique préparée à partir de 613 g. de ramilles de *Taxus*, il a été possible, par l'emploi d'une poudre déféquée ferrique mixte (fer et magnésie), d'obtenir 0 g.,734 de taxicatoside *pur*, en rapportant à 1.000 g. de matière végétale. Remarquons que la poudre déféquée ferrique mixte qui a conduit à l'obtention du taxicatoside, — dans le cas où la poudre déféquée plombique avait conduit à un résultat négatif, — a été assez difficile à obtenir, la dessiccation ne s'effectuant pas facilement.

Des éclaircissements relatifs à l'emploi des sels ferriques pour l'obtention du taxicatoside apparaîtraient indubitablement si la défécation ferrique était appliquée directement à une liqueur extractive de *Taxus* : les sels ferriques agissant sur l'ensemble des produits contenus dans cette dernière et non sur une liqueur déjà purifiée, dont le traitement conduit comme on l'a vu à une dessiccation pénible de la poudre finalement obtenue.

Quoiqu'il en soit, on voit que dans le cas particulier du *Taxus*, la technique de la défécation ferrique paraît présenter de sérieux avantages.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES.

Il n'y a pas lieu de revenir sur le détail des résultats obtenus au cours de cette Étude, ceux-ci ayant fait, pour chaque série d'expériences, l'objet de conclusions énoncées à la fin de chacun des Chapitres correspondants.

De l'ensemble de ces diverses conclusions partielles, nous ne tirerons ici que quelques conclusions générales :

— La technique d'extraction des hétérosides, — par l'emploi des poudres déféquées plombiques, — imaginée par M. HÉRISSEY est susceptible de généralisation.

— Au cours des essais exposés dans cette Étude, j'ai été amené à mettre au point une technique d'extraction des hétérosides, qui s'inspirant de celle de M. HÉRISSEY, utilise à la place des sels de plomb, les sels ferriques. Cette méthode, comme la méthode plombique, s'est montrée susceptible de généralisation ; elle a conduit, dans beaucoup de cas, à l'obtention facile des principes hétérosidiques avec un rendement supérieur à celui fourni par les méthodes antérieurement proposées.

— De plus, en utilisant les poudres déféquées plombiques ou ferriques déjà épuisées en vue de l'obtention des hétérosides, j'ai réussi à isoler le saccharose d'un certain nombre d'espèces végétales, pour lesquelles l'extraction de ce principe n'avait pas encore été réalisée ; dans ce but, j'ai usé d'une technique originale, qui utilise le sulfate de nickel, dont j'ai montré les avantages au cours de cette Étude.

J'espère que l'exposé des diverses techniques étudiées dans ce Travail sera susceptible d'intéresser les chercheurs qui se préoccupent de déterminer la nature des hétérosides ou holo-sides contenus dans les végétaux, et pourra leur rendre souvent service dans la recherche des méthodes propres à l'extraction de ces principes immédiats.

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE.

	Pages
B. BANTLY. — Thèse signalée par J. M. MAISCH dans l'article: On the occurrence of arbutin, in Ericaceous plants ; <i>Amer. Journ. of Pharm.</i> , 1874, 44 , 314.....	13
M. W. BEIJERINCK. — Ueber Glukoside und Enzyme in den Wurzeln einiger Spiraeaarten ; <i>Centralb. für. Bakter., Parasitenkunde und Infektions Krankheiten</i> , 1899, (2), 5 , 425	162
G. BENOIST. — Contribution à l'étude de la Reine des Prés ; <i>Th. Doct. Univ. (Pharmacie)</i> , Nancy, 1935	162
F. J. BERNAYS. — Ueber einen kristallisierbaren Pflanzenstoff, das Syringin, aus der <i>Syringa vulgaris</i> ; <i>Repert. für die Pharm. Büchner</i> (II), 1841, 74 , 348.....	110
BOUGAULT et ALLARD. — Sur la présence de la volémite chez quelques Primulacées ; <i>Journ. Pharm. et Chim.</i> , 1902, (6), 16 , 528	33
L. BOURDIER. — Sur la présence de l'« aucubine » dans les différentes espèces du genre <i>Plantago</i> ; <i>Journ. Pharm. et Chim.</i> , 1907, (6), 26 , 254.....	91, 101
L. BOURDIER. — Recherche biochimique des glucosides dans le Plantain (Aucubine) et dans la Verveine (Verbéna- line) ; <i>Th. Doct. Univ. (Pharmacie)</i> , Paris, 1908.....	102
Em. BOURQUELOT. — Sur la volémite, nouvelle matière sucrée ; <i>Journ. Pharm. et Chim.</i> , 1895, (6), 2 , 385.....	34, 123
Em. BOURQUELOT. — Recherche dans les végétaux du sucre de canne à l'aide de l'invertine et des glucosides à l'aide de l'émulsine ; <i>Journ. Pharm. et Chim.</i> , 1901, (6), 14 , 481	20
Em. BOURQUELOT et H. HÉRISSEY. — Sur un glucoside nou- veau, l'aucubine, retiré des graines d' <i>Aucuba japonica</i> L. ; <i>C. R. Soc. Biol.</i> , 1902, 54 , 695 ; <i>C. R. Ac. Sc.</i> , 1902, 134 , 1441	91
Em. BOURQUELOT et H. HÉRISSEY. — Sur l'origine et la com- position de l'essence de Benoîte, glucoside et enzyme nouveaux ; <i>Journ. Pharm. et Chim.</i> , 1905, (6), 21 , 481.	156
Em. BOURQUELOT et H. HÉRISSEY. — Sur l'arbutine et quel- ques-uns de ses dérivés, considérés au point de vue de leur pouvoir rotatoire et de leur dédoublement par l'émulsine ; <i>Journ. Pharm. et Chim.</i> , 1908, (6), 27 , 421.	197
Em. BOURQUELOT et M. BRIDEL. — Sur la recherche du raffi- nose dans les végétaux. Sa présence dans deux graines de Légumineuses : <i>Erythrina fusca</i> Lour. et <i>Entada scandens</i> Benth. ; <i>Journ. Pharm. et Chim.</i> , 1909, (6), 30 , 162	56, 57
Em. BOURQUELOT et A. FICHTENHOLZ. — Arbutine et méthyl- arbutine. Caractères, distinction et recherche dans les végétaux ; <i>Journ. Pharm. et Chim.</i> , 1910, (7), 1 , 62 et 104.	21

	Pages
Em. BOURQUELOT et A. FICHTENHOLZ. — Sur la présence d'un glucoside dans les feuilles de Poirier et sur son extraction ; <i>Journ. Pharm. et Chim.</i> , 1910, (7), 2 , 97.....	19
Em. BOURQUELOT et A. FICHTENHOLZ. — Sur le glucoside des feuilles de Poirier. Sa présence dans les feuilles de diverses variétés. Sa recherche dans le tronc et la racine ; <i>Journ. Pharm. et Chim.</i> , 1911, (7), 4 , 145 et 198.....	19
Em. BOURQUELOT et A. FICHTENHOLZ. — Sur la présence de l'arbutine dans les feuilles de <i>Grevillea robusta</i> (Proteacées) ; <i>Journ. Pharm. et Chim.</i> , 1912, (7), 5 , 425..	19
Em. BOURQUELOT et H. HÉRISSEY. — Application de la méthode biochimique à l'étude des feuilles fraîches d' <i>Hakea laurinea</i> R. Br. Extraction de québrachite et d'arbutine ; <i>Journ. Pharm. et Chim.</i> , 1919, (7), 19 , 251.....	19
Em. BOURQUELOT et H. HÉRISSEY. — Présence dans le Mélilot et l'Aspérule odorante de glucosides fournissant de la coumarine sous l'action hydrolysante de l'émulsine ; <i>Journ. Pharm. et Chim.</i> , 1920, (7), 22 , 289.....	104
M. BRAECKE. — Sur la présence d'aucubine et de mélampyre dans plusieurs espèces de Mélampyres ; <i>Bull. Soc. Chim. biol.</i> , 1923, 5 , 207	91
M. BRAECKE. — Sur la présence d'aucubine et de mannite dans les tiges foliées du <i>Rhinanthus Crista-Galli</i> L. ; <i>Bull. Soc. Chim. biol.</i> , 1923, 5 , 258.....	92
M. BRIDEL et M. BRAECKE. — Sur la présence de mélampyre et d'aucubine dans les tiges foliées du <i>Melampyrum arvense</i> L. ; <i>Journ. Pharm. et Chim.</i> , 1922, (7), 25 , 449.	91
M. BRIDEL. — Sur la présence de la monotropine dans les racines fraîches de trois espèces de Spirées : <i>Spiraea Ulmaria</i> L. ; <i>S. Filipendula</i> L. ; <i>S. gigantea</i> , var. <i>rosea</i> ; <i>Bull. Soc. Chim. biol.</i> , 1924, 6 , 679	162
M. BRIDEL. — Le primevère, les primevérosides et la primevérosidase ; <i>Bull. Soc. Chim. biol.</i> , 1925, 7 , 925....	30
M. BRIDEL et C. BÉGUIN. — Recherches biochimiques sur la composition du <i>Salix triandra</i> L. — Obtention de rutoside, d'asparagine et d'un nouveau glucoside à essence hydrolysable par l'émulsine ; <i>Bull. Soc. Chim. biol.</i> , 1926, 8 , 901	175
M. BRIDEL, C. CHARAUX et J. RABATÉ. — Sur l'améliaroside, nouveau glucoside de l'écorce de l' <i>Amelanchier vulgaris</i> Moench. ; <i>Bull. Soc. Chim. biol.</i> , 1928, 10 , 1111... 78, 92	
M. BRIDEL. — Recherches sur les variations de coloration des plantes au cours de leur dessiccation. Le glucoside du <i>Lathræa Cladestina</i> L. est l'aucuboside (aucubine) ; <i>Bull. Soc. Chim. biol.</i> , 1929, 11 , 620.....	92
M. BRIDEL et J. RABATÉ. — Sur la présence du picéoside dans l'écorce de Saule noir ; <i>Bull. Soc. Chim. biol.</i> , 1930, 12 , 332	78
Francesco CANZONERI. — Sur le marronnier d'Inde, et découverte d'une substance nouvelle dans son fruit ; (Palerme, 1823). Extrait et traduit de l'italien par A. Chéreau ; <i>Journ. Pharm. et Chim.</i> , 1823, (2), 9 , 539.....	5

	Pages
C. CHARAUX. — Sur la présence de l'aucubine dans les graines de <i>Veronica hederæfolia</i> L. ; <i>Bull. Soc. Chim. biol.</i> , 1922, 4 , 568	92, 93, 97
C. CHARAUX. — Sur le dédoublement biochimique de la Rutine. — Rutinose, nouveau biose, provenant de ce dédoublement ; <i>Bull. Soc. Chim. biol.</i> , 1924, 6 , 631.....	163
J. CHEYMOL. — Sur la composition chimique de la racine de <i>Geum urbanum</i> L. ; <i>Th. Doct. Univ. (Pharmacie)</i> , Paris, 1927	156
E. CLAASSEN. — Vaccinin, a cristallizable principle extracted from the leaves of the cow berry (<i>Vaccinium Vitis Idæa</i> L.). ; <i>Amer. Journ. of Pharm.</i> , 1870, 42 , 297.....	13
E. CLAASSEN. — On arbutin, the bitter principle of the cow berry (<i>Vaccinium Vitis Idæa</i> L.) ; <i>Amer. Journ. of Pharm.</i> , 1885, 57 , 321	13
J. COURTOIS. — Contribution à l'étude de l'entraînement des sucres et des polyols par les hydroxydes métalliques en milieu alcalin ; <i>Th. Doct. Univ. (Pharmacie)</i> , Paris, 1932	51
H. C. DEBBITS. — Solubilité du sulfate de plomb dans une solution d'acétate de soude. D'après <i>Bull. Soc. Chim.</i> , 1873, 20 , 258	11, 42
A. FICHTENHOLZ. — Recherche de l'arbutine dans les végétaux ; <i>Journ. Pharm. et Chim.</i> , 1908, (6), 28 , 255..	21, 135
A. FICHTENHOLZ. — Les glucosides de la Pyrole à feuilles rondes ; <i>Journ. Pharm. et Chim.</i> , 1910, (7), 2 , 193....	13
A. FICHTENHOLZ. — Application de la méthode biochimique à l'analyse de la Busserole ; <i>Journ. Pharm. et Chim.</i> , 1911, (7), 4 , 441	16, 17, 22
A. GORIS. — Recherches microchimiques sur quelques glucosides et quelques tanins végétaux ; <i>Th. Doct. ès Sc.</i> , Paris, 1902	179, 181
A. GORIS et J. DUCHER. — Sur le mode de production de l'essence dans les racines du <i>Primula officinalis</i> Jacq. ; <i>Bull. Sc. Pharm.</i> , 1906, 13 , 536	29
A. GORIS. — Sur un nouveau principe cristallisé de la Kola fraîche ; <i>C. R. Ac. Sc.</i> , 1907, 144 , 1162.....	180
A. GORIS. — Sur un second composé cristallisé de nature phénologique retiré de la Kola fraîche ou stabilisée ; <i>Bull. Sc. Pharm.</i> , 1911, 18 , 138	180
A. GORIS, M. MASCRÉ et Ch. VISCHNIAC. — Glucosides et essences de primevère ; <i>Bull. Sc. Pharm.</i> , 1912, 19 , 577 et 1912, 19 , 648	29, 33
A. GORIS. — Localisation et rôle des alcaloïdes et des glucosides chez les végétaux ; 1914, Lechevalier, Paris, pages 306-307	180
A. GORIS et H. CANAL. — Hétérosides et essences de Primevères ; <i>Bull. Soc. Chim. biol.</i> , 1936, 18 , 1405.....	29, 30
H. HÉRISSEY. — Sur le dosage de petites quantités d'aldéhyde benzoïque ; <i>Journ. Pharm. et Chim.</i> , 1906, (6), 23 , 60..	205
H. HÉRISSEY et Ch. LEFEBVRE. — Sur la présence du raffinose dans le « <i>Taxus baccata</i> L. » ; <i>Journ. Pharm. et Chim.</i> , 1907, (6), 26 , 56.....	36, 57

	Pages
H. HÉRISSEY. — Préparation de l'arbutine vraie ; <i>Journ. Pharm. et Chim.</i> , 1910, (7), 2 , 248	24, 27, 196
H. HÉRISSEY et C. LEBAS. -- Présence de l'aucubine dans plusieurs espèces du genre <i>Garrya</i> ; <i>Journ. Pharm. et Chim.</i> , 1910, (7), 2 , 490	91
H. HÉRISSEY et R. SIBASSIÉ. — Recherches biochimiques sur la nature et la quantité des principes hydrolysables par l'invertine et l'émulsine, contenus dans quelques graines de Légumineuses ; <i>Bull. Soc. Chim. biol.</i> , 1924, 6 , 759	56, 57
II. HÉRISSEY et J. CHEYMOL. — Extraction et propriétés de la gëine, glucoside générateur d'eugénol, contenu dans le <i>Geum urbanum</i> L. ; <i>Bull. Soc. Chim. biol.</i> , 1925, 7 , 499	156, 166, 203
H. HÉRISSEY. — Sur la composition chimique de l'Aspérule odorante. Extraction et propriétés d'un nouveau glucoside, l'aspéruloside ; <i>Bull. Soc. Chim. biol.</i> , 1925, 7 , 1009	104
H. HÉRISSEY et J. CHEYMOL. — Sur les sucres fournis par la gëine (géoside) ; obtention de vicianose par hydrolyse fermentaire de ce glucoside ; <i>Bull. Soc. Chim. biol.</i> , 1926, 8 , 50	157
H. HÉRISSEY. — Sur la recherche de l'aspéruloside dans les végétaux. Extraction de ce glucoside du <i>Galium Aparine</i> L. ; <i>Bull. Soc. Chim. biol.</i> , 1926, 8 , 849 ...	104, 105, 107, 242
H. HÉRISSEY. — Extraction de l'aspéruloside du <i>Galium verum</i> L. Présence probable de ce glucoside dans de nombreuses plantes de la famille des Rubiacées ; <i>Bull. Soc. Chim. biol.</i> , 1927, 9 , 953	105
II. HÉRISSEY. — Quelques aperçus sur la recherche, la caractérisation et le dosage d'hétérosides végétaux ; <i>Journ. Pharm. Belg.</i> , 1930, 12 , 1167	6
II. HÉRISSEY et J. LAFOREST. — Sur un hétéroside extrait du Laurier de Portugal, <i>Cerasus lusitanica</i> Loïs ; <i>C. R. Ac. Sc.</i> , 1932, 194 , 1095	7, 10
II. HÉRISSEY. — Sur une technique permettant l'extraction facile de certains hétérosides ; <i>Journ. Pharm. et Chim.</i> , 1932, (8), 16 , 513	7, 10, 174
H. HÉRISSEY et J. LAFOREST. — Sur un hétéroside extrait du Laurier de Portugal, <i>Cerasus lusitanica</i> Loïs. ; <i>Bull. Soc. Chim. biol.</i> , 1933, 15 , 350	174, 175
H. HÉRISSEY. — Extraction de l'aspéruloside du <i>Coprosma Baueriana</i> Hook. ; <i>Bull. Soc. Chim. biol.</i> , 1933, 15 , 793,	105
II. HÉRISSEY. — Sur le lusitanicoside ; <i>Bull. Soc. Chim. biol.</i> , 1934, 16 , 527	175
H. HÉRISSEY et M. GRAVOT. — Présence de stachyose (mannéotétrose) et d'aucuboside (aucubine) dans les <i>Plantago maritima</i> L. et <i>P. carinata</i> Schrad. ; <i>Journ. Pharm. et Chim.</i> , 1935, (8), 22 , 537	7, 91, 93, 101
A. JUILLET, J. SUSPLUGAS et V. MASSA. — Extraction et localisation de l'Aspéruloside du <i>Crucianella maritima</i> L. et du <i>Crucianella angustifolia</i> L. ; <i>Journ. Pharm. et Chim.</i> , 1938, (8), 27 , 56	105

	Pages
A. KAWALIER. — Ueber die Blätter von <i>Arctostaphylos Uva Ursi</i> ; <i>Lieb. Ann.</i> , 1852, 82 , 241	13, 19
A. KRAMER. — Sur le philyroside (philyrine) et son hydrolyse par l'émulsine ; <i>Bull. Soc. Chim. biol.</i> , 1933, 15 , 665..	113
A. KRAMER. — Sur la présence du syringoside (syringine) dans l'écorce de <i>Philyrea latifolia</i> L. et <i>Philyrea decora</i> L. ; <i>Bull. Soc. Chim. biol.</i> , 1933, 15 , 764	111, 112, 113
A. KROMAYER. — Ueber das Syringin ; <i>Arch. der Pharm.</i> , 1862, (2), 109 , 18	110, 120
A. KROMAYER. — Syringin in der Rinde von <i>Ligustrum vulgare</i> ; <i>Arch. der Pharm.</i> , 1863, (2), 113 , 19 . . .	110, 120, 140
C. LEBAS. — Sur la présence d'aucubine dans diverses variétés d' <i>Aucuba japonica</i> L. ; <i>Journ. Pharm. et Chim.</i> , 1909, (6), 30 , 390	91
C. LEBAS. — Recherches sur l'aucubine ; <i>Th. Doct. Univ. (Pharmacie)</i> , Paris, 1911	93
Ch. LEFEBVRE. — La « taxicatine » glucoside nouveau retiré du <i>Taxus baccata</i> L. ; <i>C. R. Soc. Biol.</i> , 1906, 53 , 513. .	36
Ch. LEFEBVRE. — Sur la taxicatine, glucoside nouveau retiré du <i>Taxus baccata</i> L. ; <i>Journ. Pharm. et Chim.</i> , 1907, (6), 26 , 241	36, 59, 66
Ch. LEFEBVRE. — Application des procédés biochimiques à la recherche et au dosage des sucres et des glucosides dans les plantes de la tribu des Taxinées, etc. ; <i>Th. Doct. Univ. (Pharmacie)</i> , Paris, 1907	55, 56, 58, 61, 67
Rapport sur un Mémoire de M. LEROUX, pharmacien à Vitry-le-François, relatif à l'analyse chimique de l'écorce de Saule, etc. ; par MM. Gay LUSSAC et MAGENDIE, rapporteur ; <i>Ann. Chim. Phys.</i> , 1930, (7), 43 , 440.....	6
R. LUNEAU. — Sur l'emploi des sels ferriques comme détequants au cours de l'extraction de certains hétérosides ; <i>Journ. Pharm. et Chim.</i> , 1937, (8), 26 , 256....	187
M. MASCRÉ et M. POUSSET. — Action des vapeurs de chloroforme, d'éther et de benzène sur les constituants glucidiques de la feuilles d'« <i>Aucuba japonica</i> » Thunb. ; <i>Bull. Sc. Pharm.</i> , 1933, 40 , 257.....	127
A. MEILLET. — Extraction de la lilacine, principe amer cristallisé du lilas (<i>Syringa vulgaris</i>) ; <i>Journ. Pharm. et Chim.</i> , 1842, (nouvelle série), 1 , 25	110
A. MEUNIER. — Recherches sur les variations de coloration des plantes au cours de leur dessiccation. Le chromogène de l' <i>Orobis niger</i> L. (<i>Lathyrus niger</i> Bernh.) est l'arbutoside (arbutine) ; <i>Bull. Soc. Chim. biol.</i> , 1931, 13 , 72	20, 21
G. PAPASOGLI. — Réaction caractéristique du saccharose ; d'après <i>Journ. Pharm. et Chim.</i> , 1895, (6), 2 , 429.....	17
Em. PERROT et A. GORIS. — Terminologie nouvelle des corps désignés sous le nom de « tanins » ; <i>Bull. Sc. Pharm.</i> , 1909, 16 , 190	179
Em. PERROT et A. GORIS. — La stérilisation des plantes médicinales dans ses rapports avec leur activité thérapeutique ; <i>Bull. Sc. Pharm.</i> , 1909, 16 , 381	181

	Pages
H. PETROZ et ROBINET. — Des fruits du Lilas (<i>Syringa communis</i>), et considérations sur l'emploi de l'acide carbonique et de l'éther acétique dans les analyses végétales ; <i>Journ. Pharm. et Chim.</i> , 1824, (2), 10 , 139.....	10
PIRIA. — Ueber das Salicin ; <i>Ann. der Chim. und Pharm.</i> , 1845, 56 , 64	211
G. POLEX. — Ueber das Ligustrin, eine eigentümliche Substanz der Rainweide (<i>Ligustrum vulgare</i> L.) ; <i>Arch. der Pharm.</i> , 1839, 17 , 75.....	110
J. RABATÉ. — Sur la constitution de l'Améliaroside ; son identité avec le picéoside (Picéine de Ch. TANRET) ; <i>Bull. Soc. Chim. biol.</i> , 1930, 12 , 146	78
J. RABATÉ. — Contribution à l'étude biochimique des « Salicacées » ; <i>Th. Doct. ès-Sc.</i> , Paris, 1934.....	78, 79
S. RABATÉ. — Contribution à l'étude chimique de la Gaulthérie, <i>Gaultheria procumbens</i> L. ; <i>Th. Doct. Univ. (Pharmacie)</i> , Paris, 1931	219
M. W. RUSSELL. — Sur la présence constante de la syringine chez les Olées ; <i>Association française pour l'Av. Sc.</i> , 36 ^e session, 1907, 520	110
SCHIFF. — Zur Constitution des Arbutins ; <i>Lieb. Ann.</i> , 1881, 206 , 161	19
A. SCHNEEGANS et J. E. GEROCK. — Ueber <i>Spiraea Ulmaria</i> L. ; <i>Journ. der Pharm. für Elsass. Lothr.</i> , 1892, 19 , 3 à 8 et 55 à 60	163
E. N. SMITH. — Examination of Ericaceous plants. Article résumé dans : <i>Amer. Journ. of Pharm.</i> , 1881, 53 , 549.	13
Ch. TANRET. — Sur la picéine, glucoside des feuilles du sapin épicéa (<i>pinus picea</i>) ; <i>Bull. Soc. Chim.</i> , 1894, (3), 11 , 944	36, 78, 90
G. TANRET. — Sur les vitesses d'hydrolyse comparées de quelques glucosides sous l'influence des rayons ultra-violets, des acides dilués et des diastases ; <i>Bull. Soc. Chim. biol.</i> , 1936, 18 , 1344	212
J. VINTILESCO. — Recherches sur les glucosides de quelques plantes de la famille des Oléacées (Lilas, Troènes, Jasmints) ; <i>Th. Doct. Univ. (Pharmacie)</i> , Paris, 1906..	111, 112, 114, 130, 135, 137, 150, 237
J. VINTILESCO. — Sur la présence de la « mannite » dans les Jasminées ; <i>Journ. Pharm. et Chim.</i> , 1907, (6), 25 , 373	124
J. VINTILESCO. — Sur la présence du stachyose dans le Jasmin blanc (<i>Jasminum officinale</i> L.) ; <i>Journ. Pharm. et Chim.</i> , 1909, (6), 29 , 336	115, 133
J. VINTILESCO. — Etude de l'action des ferments sur le stachyose ; <i>Journ. Pharm. et Chim.</i> , 1909, (6), 30 , 167	101, 115, 133
J. VINTILESCO. — Recherches biochimiques sur quelques sucres et glucosides ; <i>Th. Doct. ès-Sc.</i> , Paris, 1910	241
C. ZWENGER et C. HIMMELMANN. — Ueber Chinasäure, Ericinon und Arbutin ; <i>Lieb. Ann.</i> , 1864, 129 , 203	13

TABLE DES MATIÈRES.

	Pages
Introduction	5
PREMIÈRE PARTIE.	
Méthode de défécation plombique	9
CHAPITRE PREMIER.	
Remarques sommaires sur quelques procédés d'extraction des hétérosides	9
CHAPITRE II.	
Essais sur les feuilles de Busserole, <i>Arctostaphylos Uva Ursi</i> Spreng., Ericacées	13
CHAPITRE III.	
Essais sur les feuilles de Poirier, <i>Pirus communis</i> L., var. Poire de Curé	19
I. Récolte du 30 septembre 1932	20
II. Récolte du 17 mai 1934	25
CHAPITRE IV.	
Essais sur les racines de Primevère, <i>Primula officinalis</i> Jacq.	29
CHAPITRE V.	
Essais sur l'If, <i>Taxus baccata</i> L.	36
1 ^{re} série d'essais sur l'If	37
2 ^e série d'essais sur l'If	39
A. Essais sur l'élimination des acétates.....	42
B. Etude sommaire de l'action de l'acétate de sodium sur l'entraînement du saccharose par la baryte en milieu alcoolique	48
C. Sur l'emploi du sulfate de nickel pour l'obtention du saccharose en présence d'acétate de baryum.	51
3 ^e série d'essais sur l'If	54
A. Détermination de la teneur d'une liqueur extrac- tive de <i>Taxus</i> en saccharose, raffinose et taxa- toside	60

	Pages
B. Essai d'extraction du saccharose	66
4 ^e série d'essais sur l'If	68
5 ^e série d'essais sur l'If (Tiges)	72
CHAPITRE VI.	
Essais sur le Cyprès, <i>Cupressus sempervirens</i> L.	75
A. Rameaux feuillus de Cyprès	75
B. Tiges de Cyprès	76
CHAPITRE VII.	
Essais sur les ramilles d'Épicéa, <i>Picea excelsa</i> Link.....	78
Essai I	82
Essai II	85
Essai III	86
Essai d'extraction du saccharose	87
CHAPITRE VIII.	
Essais sur l' <i>Aucuba</i> et le Plantain lancéolé	91
<i>Paragraphe I</i>	94
Essai sur les feuilles d' <i>Aucuba japonica</i> L.	94
<i>Paragraphe II</i>	100
Essai sur les racines de Plantain lancéolé, <i>Plantago lanceolata</i> L.	100
CHAPITRE IX.	
Essais sur le Gaillet vrai, <i>Galium verum</i> L.	104
CHAPITRE X.	
Essais sur quelques Oléacées (Lilas, Troène, Jasmin)	110
<i>Paragraphe I</i>	114
Rameaux feuillus de <i>Jasminum nudiflorum</i> Lindl.	114
<i>Paragraphe II</i>	126
Essais sur le Lilas, <i>Syringa vulgaris</i> L.	126
A. Feuilles de Lilas blanc. Récolte du 18 mai 1932..	127
B. Feuilles de Lilas blanc. Récolte du 15 mai 1934..	128
C. Ecorce de Lilas. Récolte du 5 janvier 1935.....	131
D. Ecorce de Lilas. Récolte du 9 février 1935.....	135
E. Bourgeons de Lilas	139

	Pages
<i>Paragraphe III</i>	140
Essais sur le Troène, <i>Ligustrum vulgare</i> L.	140
A. Feuilles de Troène. Récolte du 1 ^{er} août 1932.....	142
B. Rameaux feuillus de Troène. Récolte du 7 octobre 1933	145
C. Nouvelles feuilles de Troène. Récolte du 4 août 1934	147
D. Ecorce de Troène. Récolte du 8 juin 1934.....	151

CHAPITRE XI.

Essais sur les racines de Benoîte, <i>Geum urbanum</i> L.	156
--	-----

CHAPITRE XII.

Essais sur la Reine des Prés, <i>Spiræa Ulmaria</i> L.....	162
<i>Paragraphe I</i>	164
A. Racines et rhizomes de Reine des Prés. Récolte du 22 mars 1935	164
B. Racines et rhizomes de Reine des Prés. Récolte du 9 avril 1936	167
<i>Paragraphe II</i>	169
Essais sur les tiges foliées avec inflorescences en bou- tons. Récolte du 3 juin 1936	169

CHAPITRE XIII.

Essais sur les rameaux feuillus de Laurier de Portugal <i>Cerasus lusitanica</i> Lois	174
---	-----

DEUXIÈME PARTIE.

Méthode de défécation ferrique.....	178
-------------------------------------	-----

CHAPITRE PREMIER.

Considérations sur une technique d'extraction des hétérosides utilisant un sel ferrique comme déféquant	178
---	-----

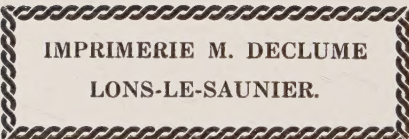
CHAPITRE II.

Essais sur les rameaux feuillus de Laurier du Portugal, <i>Cerasus lusitanica</i> Lois	187
--	-----

CHAPITRE III.

Essais sur l' <i>Aucuba japonica</i> L.	189
<i>Paragraphe I</i>	189
Essai sur les fruits d' <i>Aucuba</i>	189

	Pages
<i>Paragraphe II</i>	190
Essai sur les rameaux feuillus d' <i>Aucuba</i>	190
CHAPITRE IV.	
Essais sur les feuilles de Busserole, <i>Arctostaphylos Uva Ursi</i> Spreng.	194
CHAPITRE V.	
Essais sur les racines de Benoîte <i>Geum urbanum</i> L.	201
CHAPITRE VI.	
Essais sur la Reine des Prés	205
<i>Paragraphe I</i>	205
Dosage de l'aldéhyde salicylique	205
<i>Paragraphe II</i>	214
Inflorescences en boutons et sommités de Reine des Prés. Récolte du 3 juin 1936	214
CHAPITRE VII.	
Essais sur les racines de Primevère, <i>Primula officinalis</i> Jacq.	222
CHAPITRE VIII.	
Essais sur le Lilas, <i>Syringa vulgaris</i> L., et le Troène vulgaire, <i>Ligustrum vulgare</i> L.	227
<i>Paragraphe I</i>	227
A. Ecorce de Lilas. Récolte du 5 janvier 1935.....	227
B. Ecorce de Lilas. Récolte du 9 février 1935.....	230
<i>Paragraphe II</i>	231
A. Jeunes feuilles de Troène. Récolte du 4 août 1934....	231
B. Ecorce de Troène. Récolte du 8 juin 1934.....	237
CHAPITRE IX.	
Essais sur le Gaillet Gratteron, <i>Galium Aparine</i> L.	242
CHAPITRE X.	
Essais sur les ramilles d'If, <i>Taxus baccata</i> L.	247
Conclusions générales	251
Index bibliographique.....	253
Table des matières	259

A rectangular decorative border with a repeating wavy or rope-like pattern, enclosing the text.

IMPRIMERIE M. DECLUME
LONS-LE-SAUNIER.

